

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-146075

(P2001-146075A)

(43) 公開日 平成13年5月29日 (2001.5.29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	マーク(参考)
B 41 M 5/26		B 41 M 5/18	101 A
B 41 J 2/32		B 41 J 3/20	109 E
		B 41 M 5/18	B
			101 C
			101

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全36頁)

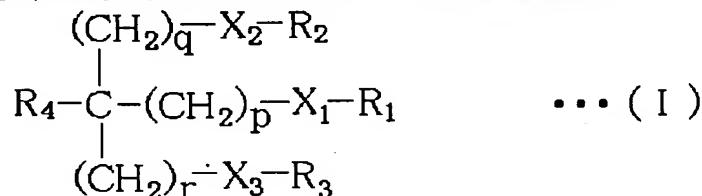
(21) 出願番号	特願2000-268491(P2000-268491)	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成12年9月5日 (2000.9.5)	(72) 発明者	鳥居 昌史 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(31) 優先権主張番号	特願平11-251378	(72) 発明者	松井 宏明 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(32) 優先日	平成11年9月6日 (1999.9.6)	(72) 発明者	島田 勝 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)	(74) 代理人	100105681 弁理士 武井 秀彦

(54) 【発明の名称】 可逆性感熱記録媒体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高速消去特性が良好である可逆性感熱記録媒体を提供すること。さらに発色特性および保存特性が良好で、繰り返し使用によっても記録媒体の打こんの発生のない耐久性が良好な可逆性感熱記録媒体を提供すること。

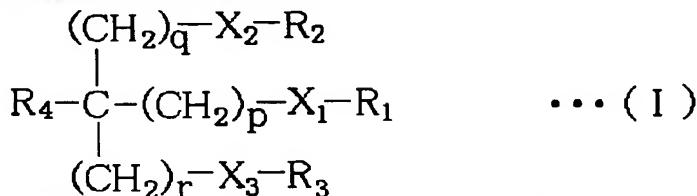
【解決手段】 支持体上に、電子供与性呈色性化合物と\*



\* 電子受容性化合物を用い、加熱温度および/または加熱後の冷却速度の違いにより相対的に発色した状態と消色した状態を形成し得る可逆性感熱発色組成物を含有する可逆性感熱記録層を有する可逆性感熱記録媒体において、該可逆性感熱記録層中に消色促進剤として下記一般式(I)で表わされる化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物を用い、加熱温度および／または加熱後の冷却速度の違いにより相対的に発色した状態と消色した状態を形成し得る可逆性感熱記録媒体を含有する可\*



式(I)中、pは0～3の整数、qおよびrは各々独立に1～7の整数を表わす。また、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>はヘテロ原子を含む2価の基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は炭素数1～22の炭化水素基であり、このうち少なくとも1つ以上は、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基で表わされる。さらにR<sub>3</sub>は水素原子、水酸基、または炭素数1～8の脂肪族炭化水素基を表わす。

【請求項2】 式(I)で表わされる化合物のpが0、qおよびrが共に1であることを特徴とする請求項1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項3】 式(I)で表わされる化合物のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>が、いずれも直鎖脂肪族炭化水素基であることを特徴とする請求項1または2に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項4】 可逆性感熱記録層中に架橋状態にある樹脂を含有したことを特徴とする請求項1乃至3の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項5】 電子受容性化合物として炭素数8以上のアルキル鎖を有するフェノール化合物を用いることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項6】 発色消色促進剤として、ヘテロ原子を含む2価の基と炭素数6以上のアルキル鎖を有する化合物を用いることを特徴とする請求項1乃至5の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項7】 架橋状態にある樹脂が、イソシアネート化合物によって架橋状態にあることを特徴とする請求項4に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項8】 無機または有機の紫外線吸収剤を含有する層を記録層上に設けたことを特徴とする請求項1乃至7の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項9】 記録層上に保護層として、架橋状態にある樹脂を用いた層を設けたことを特徴とする請求項1乃至8の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項10】 磁気記録層を有することを特徴とする請求項1乃至9の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項11】 カード状またはシート状に加工されていることを特徴とする請求項1乃至10の何れか1に記

\* 逆性感熱記録層を有する可逆性感熱記録媒体において、該可逆性感熱記録層中に消色促進剤として下記一般式(I)で表わされる化合物を含有することを特徴とする可逆性感熱記録媒体。

## 【化1】

載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項12】 表面および／または裏面の少なくとも一部に、印刷部分を有することを特徴とする請求項1乃至11の何れか1に記載の可逆性感熱記録媒体。

【請求項13】 請求項1に記載の可逆性感熱記録媒体を、表示体として設けてなることを特徴とする表示装置。

【請求項14】 出力された情報を用い、加熱手段を設けたプリンターによって請求項1に記載の可逆性感熱記録媒体に画像を形成し、表示メディアとして利用することを特徴とする方法。

【請求項15】 前記形成された画像を、加熱手段によって消去することを特徴とする請求項14に記載の方法。

【請求項16】 前記画像形成と、画像消去を繰り返すことを特徴とする請求項14又は15に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物との間の発色反応を利用した可逆性感熱記録媒体を用い、熱エネルギーを制御することにより発色画像の形成と消去が可能な可逆性感熱記録媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電子供与性呈色性化合物（以下、発色剤またはロイコ染料ともいう）と電子受容性化合物（以下、顕色剤ともいう）との間の発色反応を利用した感熱記録媒体は広く知られており、ファクシミリ、ワードプロセッサー、科学計測機などのプリンターに広く使用されている。しかし、これらの実用化されている従来の記録媒体はいずれも不可逆的な発色であり、一度記録した画像を消去して繰り返して使用することはできない。

【0003】一方、特許公報によれば発色と消色を可逆的に行なうことができる記録媒体も提案されており、例えば、顕色剤として没食子酸とフロログルシノールを組み合わせを用いたもの（特開昭60-193691号公報）、顕色剤にフェノールフタレインやチモールフタレンなどの化合物を用いたもの（特開昭61-2376

84号公報)、発色剤と顔色剤とカルボン酸エステルの均質相溶体を記録層に含有するもの(特開昭62-13  
8556号公報、特開昭62-138568号公報および特開昭62-140881号公報)、顔色剤にアスコルビン酸誘電体を用いたもの(特開昭63-173684号公報)、顔色剤にビス(ヒドロキシフェニル)酢酸または没食子酸と高級脂肪族アミンとの塩を用いたもの(特開平2-188293号公報および特開平2-188294号公報)などが開示されている。

【0004】さらに本発明者らは、先に特開平5-124360号公報において顔色剤として長鎖脂肪族炭化水素基をもつ有機リン酸化合物、脂肪族カルボン酸化合物またはフェノール化合物を用い、これと発色剤であるロイコ染料と組み合わせることによって、発色と消色を加熱冷却条件により容易に行なわせることができ、しかもその発色状態と消色状態を常温において安定に保持させることができあり、しかも発色と消色を繰り返すことが可能な可逆性感熱発色組成物およびこれを記録層に用いた可逆性感熱記録媒体を提案した。特開平5-124360号公報に示される発明は、本発明の基本となるもので、日本国内で特許第2981558号として登録になっている他、U.S.P.5,395,433号明細書、U.S.P.5,432,534号明細書、U.S.P.5,296,439号明細書、D.P.69,120,645号明細書、F.P.E.0,492,628号明細書として登録になっているものである。またその後、長鎖脂肪族炭化水素基をもつフェノール化合物について特定の構造のものを使用することが提案されている(特開平6-210954号公報)。

【0005】しかし、実使用条件下では繰り返して印字・消去を行なうと画像濃度の低下や打こん(印字部分の変形)などの問題が生じ、顔色剤とロイコ染料の組成物がもつ発色・消色特性を十分に発揮できる可逆性感熱記録媒体は得られていなかった。これは、サーマルヘッドによる印字が、高温への加熱と同時に記録媒体への機械的な力を加えながら行なわれるため、記録層や保護層など記録媒体を構成する層の構造が変化し、繰り返しにより破壊されていくことによるものである。

【0006】このような記録媒体の問題に対し、特開平6-340171号公報には記録層厚の1.1倍以上の平均粒子径を有する粒子の添加による繰り返し耐久性を向上させることが提案され、また、特開平8-156410号公報には特定の光沢度及び表面粗さの保護層を設けることによりヘッドマッチング性を向上させることにより繰り返し耐久性を向上させることが提案されてい

る。

【0007】しかしながら、これらの記録層、保護層を用いても繰り返し印字・消去の際の塗工層の破壊を完全に防止することはできず、多数回の使用により記録媒体表面に打こんが発生してしまうために印字の不良などが起り、実質的には繰り返し使用が少ない回数に制限されてしまうという問題を有している。

【0008】さらに、実際の使用においては光照射下で保存されることが多いため、耐光性が高く、光によって発色・消色特性が劣化しないものでなければならない。しかし、実用上印字画像部および地肌部に蛍光灯及び太陽光等の光が長時間当たると印字画像部および地肌部が変色し、特に印字画像部は画像消去を行なっても完全には消色せず残像が発生するという問題を有している。

【0009】さらに、特開平8-310128号公報、特開平9-272262号公報、特開平9-270563号公報、特開平9-300817号公報、特開平9-300820号公報には特定の消色促進剤を添加することにより、高速消去特性を付与することが提案されているが、可逆的な色調変化を生じさせる電子受容性化合物およびバインダーが変わることによって、実用上消色時の画像濃度が高かったり、消色開始温度及び消色温度範囲等に改善が見られないという問題を有していた。

【0010】

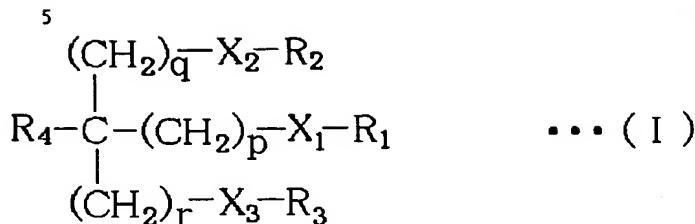
【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高速消去特性が良好である可逆性感熱記録媒体を提供することにあり、さらに発色特性および保存特性が良好で、繰り返し使用によっても記録媒体の打こんの発生のない耐久性が良好な可逆性感熱記録媒体を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、支持体上に、電子供与性呈色性化合物と電子受容性化合物を用い、加熱温度及び/又は加熱後の冷却速度の違いにより相対的に発色した状態と消色した状態を形成し得る可逆性感熱発色組成物を含有する可逆性感熱記録層を有する可逆性感熱記録媒体において、上記課題を解決すべく鋭意検討を行なった結果、該可逆性感熱記録層中に消色促進剤として下記一般式(I)で表わされる化合物を含有することを特徴とすることにより、熱応答性に優れ高速消去に対応でき、さらには保存安定性(特に熱に対する保存特性)が高い可逆性感熱記録媒体が提供されることを見出した。

【0012】

【化2】



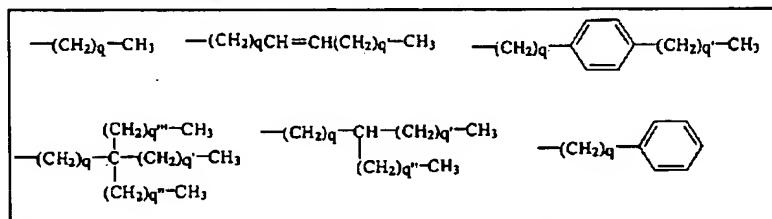
式(I)中、pは0~3の整数、qおよびrは各々独立に1~7の整数を表わす。また、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>はヘテロ原子を含む2価の基を示し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は炭素数1~20の炭化水素基であり、少なくとも1つ以上は、炭素数8以上の脂肪族炭化水素基を表わす。さらにR<sub>4</sub>は水素原子、水酸基、または炭素数1~8の脂肪族炭化水素基を表わす。

【0013】以下、本発明の可逆性感熱記録媒体について、詳細に説明する。本発明の可逆性感熱記録媒体に含\*

\*有する式(I)の化合物において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>は炭素数1から22の炭化水素基を示す。またこのとき脂肪族は直鎖でも分岐していてもよく、不飽和結合を有してもよい。また、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>のうち1つ以上は、炭素数が8以上の脂肪族を表わす。R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>の例としては表1に示されるものが挙げられる。

【0014】

【表1】



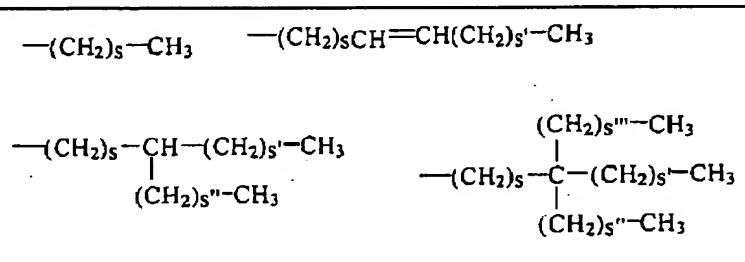
なお、式中のq、q'、q''、q'''はそれぞれ前記R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>の炭素数を満足する整数を表わす。特に、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>がいずれも直鎖脂肪族炭化水素基であることにより、消去性に対する効果がさらに大きく、好ましい。

【0015】また、R<sub>4</sub>は、水素原子、水酸基または炭

※素数1から8の脂肪族炭化水素基を表わし、脂肪族炭化水素基の場合、直鎖でも分岐していてもよく、不飽和結合を有してもよい。また、R<sub>4</sub>の好ましい例としては、表2に示されるものが挙げられる。

【0016】

【表2】



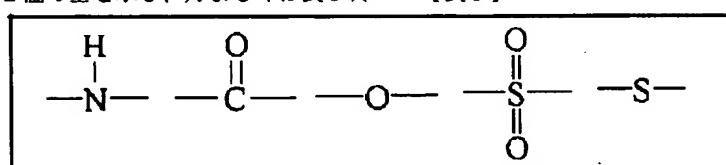
なお、式中のs、s'、s''、s'''はそれぞれ前記R<sub>4</sub>の炭素数を満足する整数を表わす。

【0017】さらに、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>およびX<sub>3</sub>は互いに独立に、ヘテロ原子を含む2価の基を示し、好ましくは表3★

★で表わされる基を少なくとも1個以上有する2価の基を表わす。

【0018】

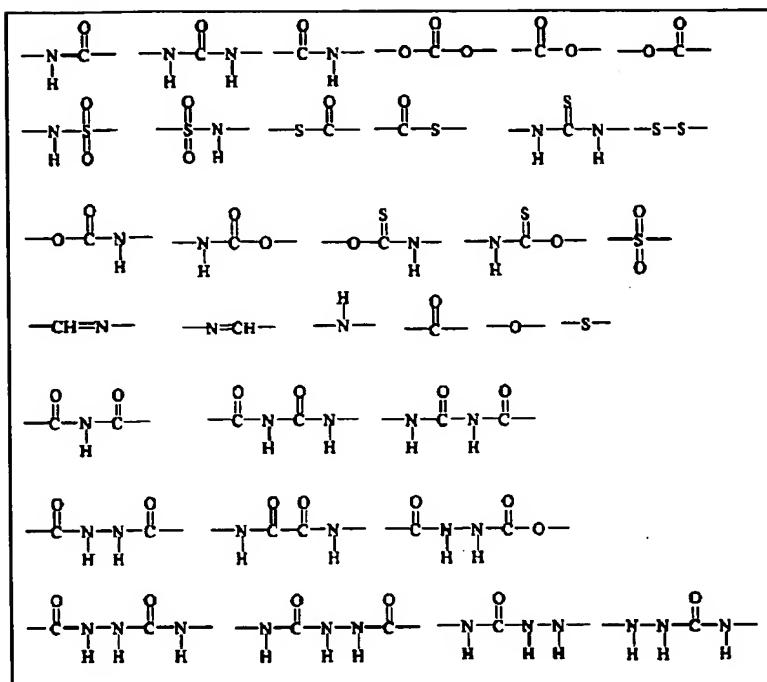
【表3】



【0019】その例としては、表4に示されるのが挙げられる。

【0020】

【表4】



【0021】また、式(1)中のpは0~3の整数を、qおよびrは互いに独立に1~7の整数を表わす。特に、pが0、qおよびrが共に1であるとき、消去性に対する効果が、さらに大きくなる。また、このとき、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>が共に等しい直鎖脂肪族炭化水素基であることが消去性に対する効果が大きく好ましい。

【0022】本発明で用いられる式(1)で示される消

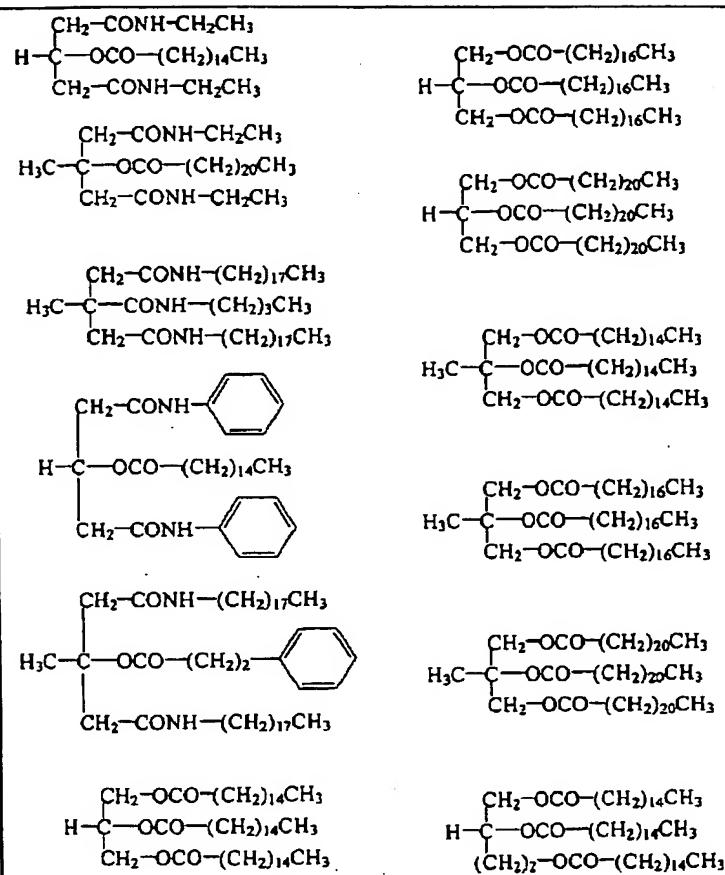
色促進剤の具体的な例としては、表5にp、q、rの数、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>の構造で示された化合物が挙げられるが、本発明においては、何らこれらに限定されるものではない。

【0023】

【表5-1】

9

10

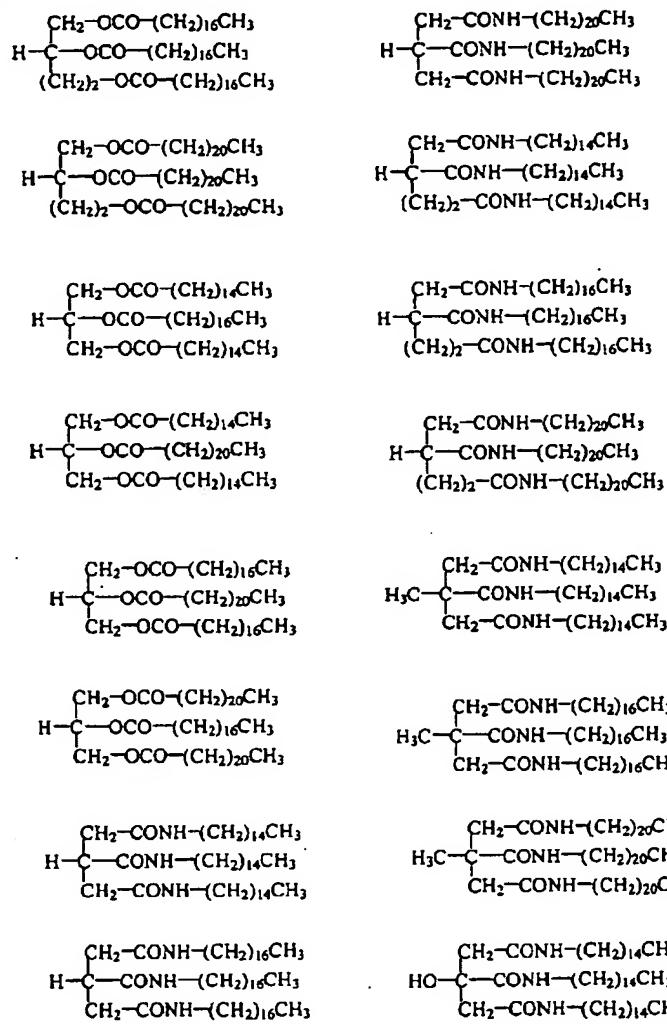


[0024]

【表5-2】

11

12

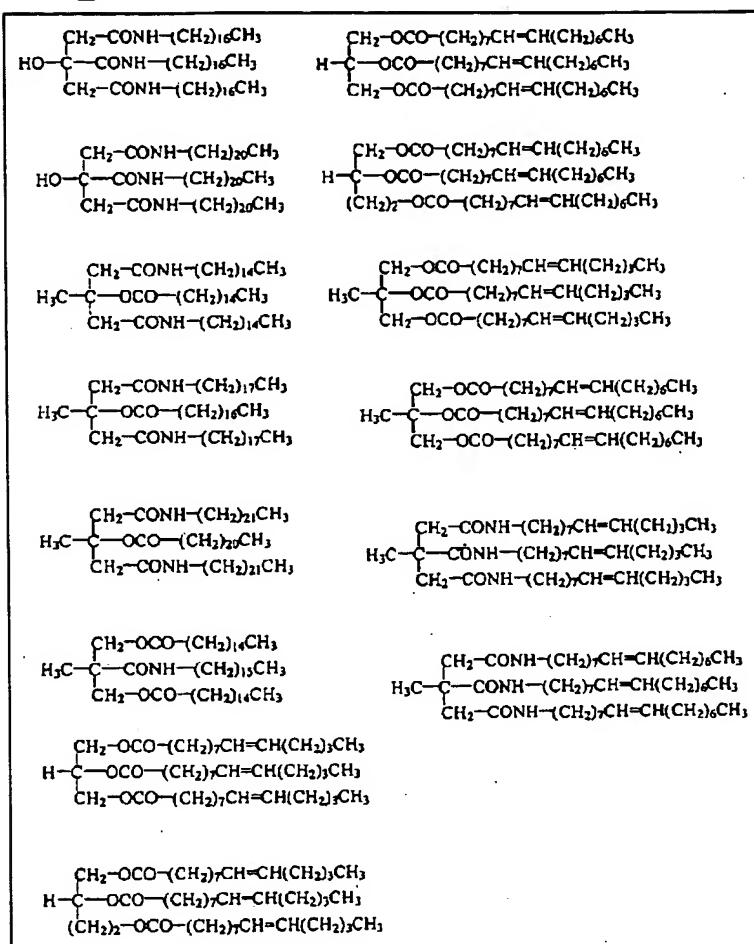


[0025]

[表5-3]

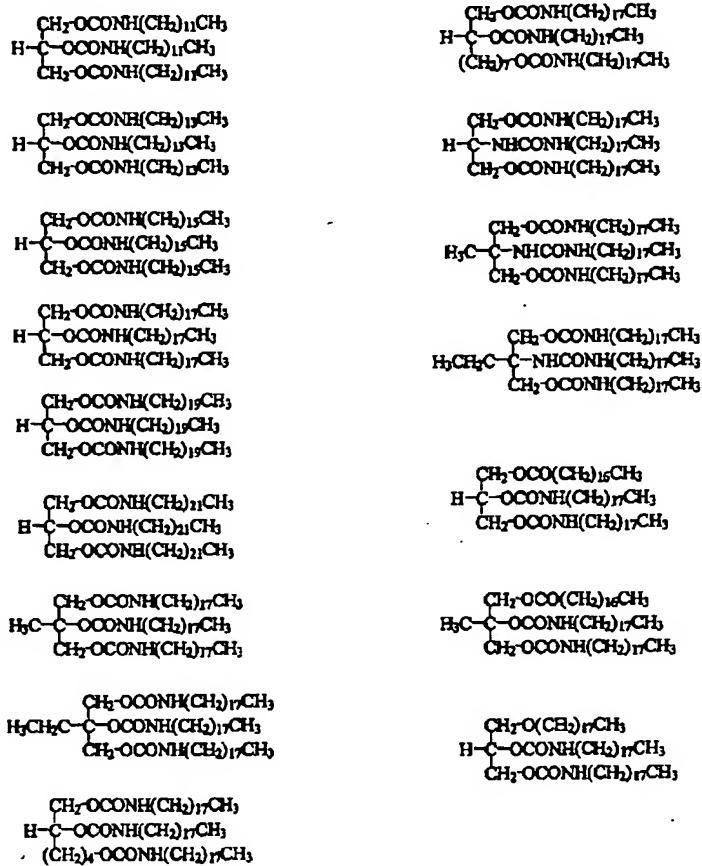
13

14



[0026]

【表5-4】

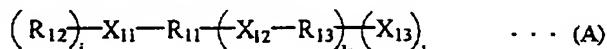


【0027】また、本発明においては、式(1)で表わされる消色促進剤とともに、発色消色促進剤として、下

\* 促進剤の例としては、下記式の構造のものが挙げられる。

【0028】

【化3】



式中、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$ 及び $X_{13}$ はヘテロ原子を含む基を示し、また、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は炭素数1～22の基を表わす。また、 $j$ 及び $l$ はそれぞれ独立に0または1を表わし、 $k$ は0～4の整数を示す。ただし、 $j$ 、 $k$ 及び $l$ が同時に0であることはない。さらに、 $k$ が2以上のとき繰り返される $R_{11}$ および $X_{11}$ は同一であっても異なるってしてもよい。また、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ は複素環を含んでいてもよい。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ および $R_{13}$ は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、これらは脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、またこれらの両方から構成される炭化水素基でもよい。また脂肪族炭化

水素基は直鎖でも分岐していてもよく、不飽和結合を有していてもよい。炭化水素基につく置換基としては、水酸基、ハロゲン、アルコキシ基等がある。また、式(A)中に構成される $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 及び $R_{13}$ の炭素数の和が7以下では発色の安定性や消色性が低下するため、炭素数の和は8以上が好ましく、より好ましくは11以上である。

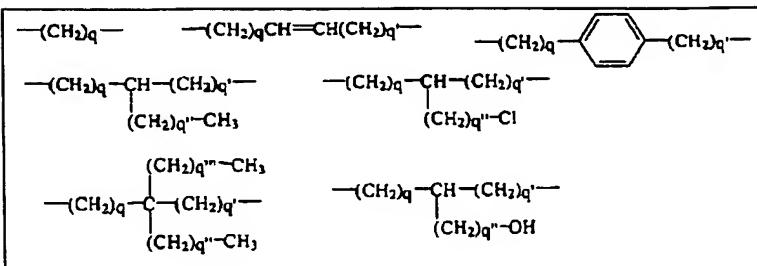
【0029】 $R_{11}$ 、及び $l$ が1であるときの $R_{11}$ の好ましい例としては表6に示されるものが挙げられる。

【0030】

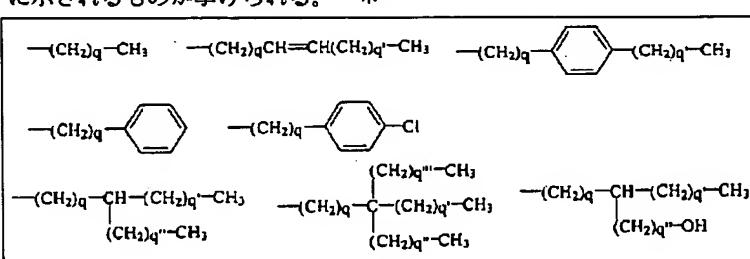
【表6】

17

18

【0031】また、jが1のときのR<sub>11</sub>、k及びlがともに0であるときのR<sub>11</sub>、lが0であるときのR<sub>11</sub>の好ましい例としては表7に示されるものが挙げられる。\*【0032】もに0であるときのR<sub>11</sub>、lが0であるときのR<sub>11</sub>の好ましい例としては表7に示されるものが挙げられる。\*

【表7】



なね、表6、表7中のq、q'、q''及びq'''はそれ

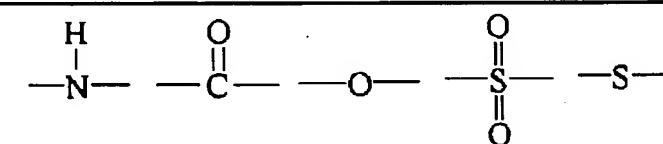
※少なくとも1個以上有する基を表わす。

ぞれ前記R<sub>11</sub>、R<sub>11</sub>およびR<sub>11</sub>の炭素数を満足する整数

【0033】

を表わす。また、jが0のときのX<sub>11</sub>、lが1であると

【表8】

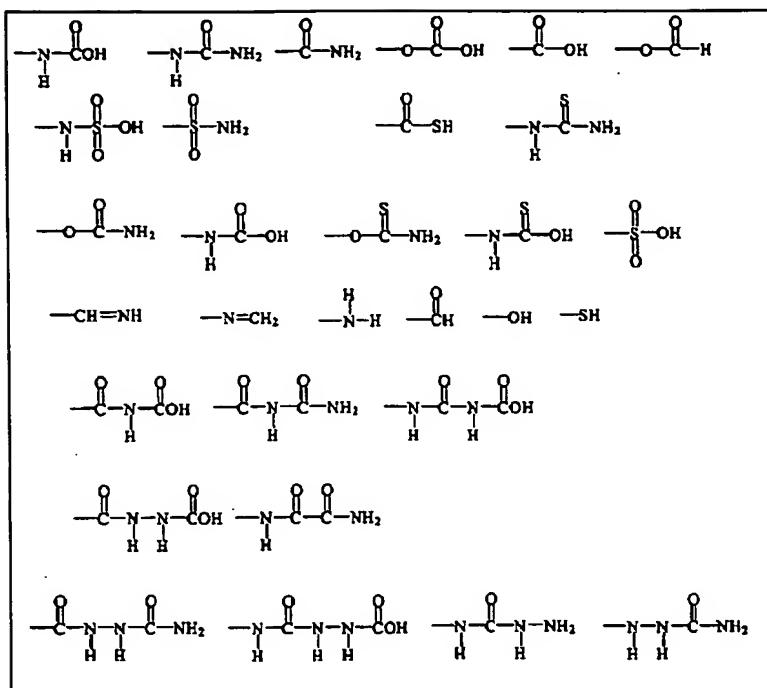
きのX<sub>11</sub>の好ましい例としては、表8で表わされる基を※【0034】その具体的な例としては、表9に示される  
ものが挙げられる。

【0035】

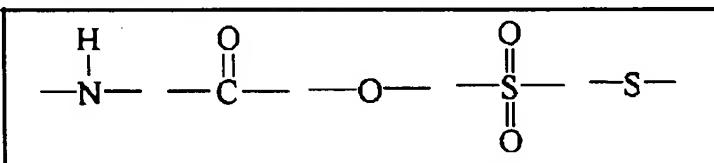
【表9】

19

20



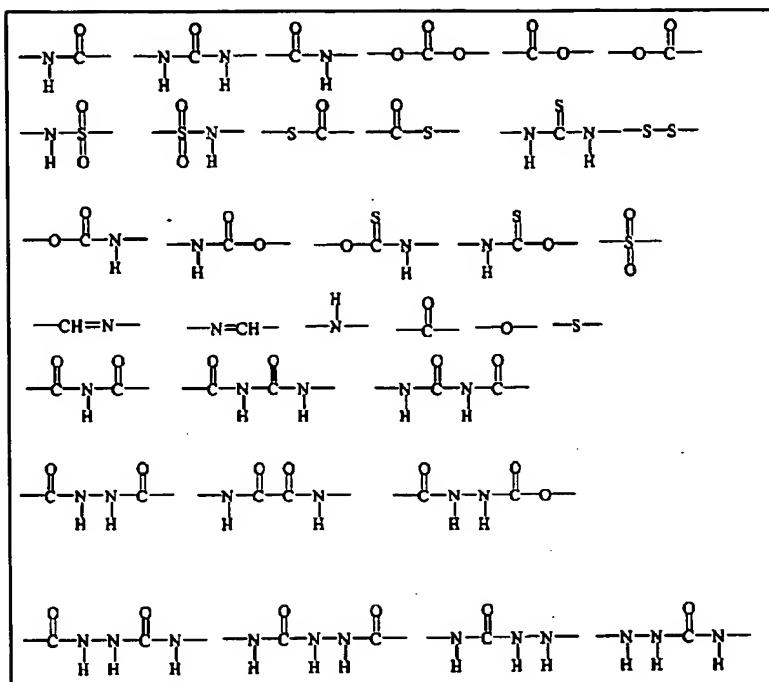
【0036】また、 $X_{12}$ 、 $j$ が0であるときの $X_{11}$ は、 \* わす。  
ヘテロ原子を含む2価の基を示し、好ましくは表10で 【0037】  
表わされる基を少なくとも1個以上有する2価の基を表\* 【表10】



【0038】その具体的な例としては、表11に示され  
るものが挙げられる。 【0039】  
【表11】

21

22

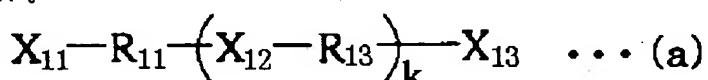


【0040】以下に本発明で用いられる発色消色制御剤  
の好ましい構造を例示するが、本発明はこれらの化合物  
に限定されるものではない。

\* 【0041】

【化4】

\*

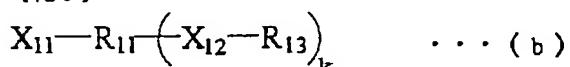


【0042】

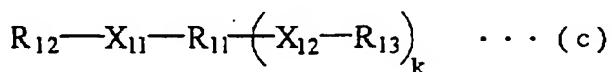
【化5】

※ 【0043】

30 【化6】



※

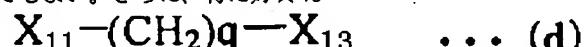


上記の  $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $X_{11}$ 、 $X_{12}$  および  $X_{13}$  はそれ  
ぞれ前記と同様の基を表わす。また、 $k$  は  $0 \sim 4$  の整数  
であり、 $k$  が 2 以上のときに繰り返される  $R_{11}$ 、 $X_{11}$  は  
同一であっても、異なっていてもよい。さらに、特に好★40

★ましい構造としては以下のものが挙げられる。

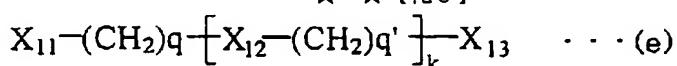
【0044】

【化7】



【0045】

☆ ☆ 【化8】



【0046】

◆ ◆ 【化9】

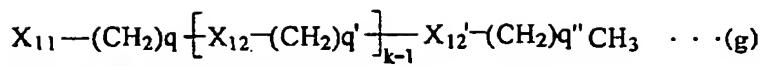


【0047】

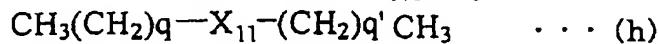
50 【化10】

23

24

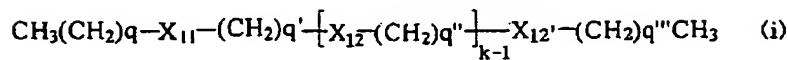


式(g)中、 $X_{12'}$ はkによる繰り返しに生成された $X_{12}$ による  
を表わす。



〔0049〕

※※〔化12〕



本発明で用いられる発色消色制御剤の具体的な例として 10★される。

は、例えば式(h)の例としては表12の化合物が挙げ  
られる。また、式(i)についても同様な化合物が挙げ★  
〔表12-1〕



〔0051〕

30 [表12-2]

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{OCO}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{O}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NNHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHSO}_2-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCOCOONH}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{OCO}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{O}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NNNHC}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHSO}_2-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCOCOONH}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{CONH}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCOCOONH}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCONHNH}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{q}-\text{NHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}'-\text{NHCONHNHCO}-(\text{CH}_2)\text{q}''\text{CH}_3$

[0052] さらに具体例としては例えば、表12中の \* [化13]

[0053] \*

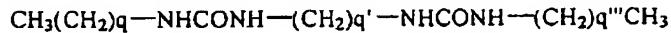


および

[0054]

\* [化14]

※30



で表わされる化合物の例として表13に記載の化合物が

[0055]

挙げられる。

[表13]

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$   
  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{21}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NHCONH}-\text{CH}_3$   
  
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{18}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$   
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NHCONH}-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

【0056】また、記録媒体の繰り返し使用による劣化、すなわち多数回の印字・消去による塗工膜の破壊は記録層が最も大きく、記録層の耐熱強度が向上することにより記録媒体の繰り返し耐久性が向上することを見い出した。

【0057】さらにまた、本発明の可逆性感熱記録媒体においては、可逆性感熱記録層が架橋状態にある樹脂を

含有するものとすることにより、記録層の耐熱強度が向上して、繰り返し耐久性が向上したものとなり、その上この架橋状態にある樹脂を含有する記録層上に架橋状態にある樹脂を主成分とする保護層を設けることによって、さらに耐久性を高めることができる。

【0058】架橋状態にある樹脂としては、例えば架橋剤およびこの架橋剤と反応する活性基を有する樹脂の組

み合わせであり、熱により架橋硬化できる樹脂である。ここで用いられる樹脂は、たとえばフェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートなど、水酸基、カルボキシル基など架橋剤と反応する基を持つ樹脂、または水酸基、カルボキシル基などを持つモノマーとそれ以外のモノマーを共重合した樹脂がある。共重合樹脂には、例えば塩ビ系、アクリル系、スチレン系などの樹脂があり、具体的には塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ヒドロキシプロビルアクリレート共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-無水マレイン酸共重合体等が例示できる。

【0059】熱架橋の架橋剤としては例え、イソシアネート類、アミノ類、フェノール類、アミン類、エポキシ化合物等が挙げられる。たとえば、イソシアネート類としてはイソシアネート基を複数持つイソシアネート化合物であり、具体的にはヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、トルエンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、イソフォロンジイソシアネート(IPDI)等、およびこれらのトリメチロールプロパンなどによるアダクトタイプ、ピュレットタイプ、イソシアヌレートタイプ及びブロック化イソシアネート類等が挙げられる。架橋剤の樹脂に対する添加量としては、樹脂中の含まれる活性基の数に対する架橋剤の官能基の比が0.01~1が好ましく、これ以下では熱強度が不足してしまい、またこれ以上添加すると発色・消色特性に悪影響を及ぼす。また更に、架橋促進剤としてこの種の反応に用いられる触媒を用いてもよい。架橋促進剤としては、例え1,4-ジアザビンクロ[2,2,2]オクタンなどの3級アミン類、有機スズ化合物などの金属化合物などが挙げられる。

【0060】次に電子線及び紫外線硬化の際に用いられるモノマーとしては、例え以下のが挙げられる。  
单官能性モノマーの例

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロビル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメタクリル酸テトラエチレングリコール、ジメタクリル酸1,3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1,6-ヘキサンジオール、トリメタクリル酸トリメチロールプロパン、メタクリル酸2-

エトキシエチル、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-エトキシエトキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロビルアクリレート、ジシクロベンテニルエチルアクリレート、N-ビニルビロリドン、酢酸ビニル等。

【0061】2官能性モノマーの例

1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリブロビレングリコールジアクリレート、ポリブロビレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、グリセリンメタクリレートジアクリレート、ネオベンチルグリコールのプロビレンオキサイド2モル付加物のジアクリレート、ジェチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸とネオベンチルグリコールのエステルのジアクリレート、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、ネオベンチルグリコールジアジペートのジアクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオベンチルグリコールのε-カブロラクトン付加物のジアクリレート、2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-ヒドロキシメチル-5-エチル-1,3-ジオキサンジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレートのε-カブロラクトン付加物、1,6-ヘキサンジオールのグリシジルエーテルのジアクリレート等。

【0062】多官能性モノマーの例

トリメチロールプロバントリアクリレート、グリセリンプロビレンオキサイド付加アクリレート、トリスアクリロイルオキシエチルフォスフェート、ベンタエリスリトールアクリレート、トリメチロールプロパンのプロビレンオキサイド3モル付加物のトリアクリレート、ジベンタエリスリトール・ポリアクリレート、ジベンタエリスリトールのカブロラクトン付加物のポリアクリレート、プロピオン酸ジベンタエリスリトールトリアクリレート、ヒドロキシビバルアルデヒド変性ジメチロールプロピントリアクリレート、プロピオン酸ジベンタエリスリトールのテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、プロピオン酸ジベンタエリスリトールのベンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレートのε-カブロラクトン付加物等。

【0063】オリゴマーの例

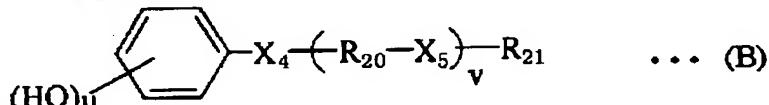
ビスフェノールA-ジエポキシアクリル酸付加物等。

【0064】また、紫外線を用いて架橋させる場合には次のような光重合開始剤、光重合促進剤を用いる。光重合開始剤の例としては、イソブチルベンゾインエーテ

31

ル、イソプロピルベンゾインエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾインエーテル類。1-フェニル-1, 2-ブロバンジオナー-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム等の $\alpha$ -アシロキシムエステル。2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンジルヒドロキシシクロヘキシリフエノルケトン等のベンジルケタール類。ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルブロバン-1-オン等のアセトフェノン誘電体。ベンゾフェノン、1-クロロチオキサントン、2-クロロチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロベンゾフェノン等のケトン類が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独でまたは2種類以上併用して使用される。添加量としては架橋剤1重量部に対して0.005~1.0重量部が好ましく、更に好ましくは0.01~0.5重量部である。

【0065】光重合促進剤としては芳香族系の第3アミンや脂肪族系アミンがある。具体的にはp-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等が挙げられる。これらの光重合促進剤は、単独でまたは2種類以上併用して使用され\*



式中、 $X_4$ はヘテロ原子を含む2価の基または直接結合手を示し、 $X_5$ はヘテロ原子を含む2価の基を示す。 $R_{20}$ は2価の炭化水素基を表わし、 $R_{21}$ は炭素数1から2の炭化水素基を表わす。また、 $v$ は0から4の整数を表わし、 $v$ が2から4のとき繰り返される $R_{20}$ および $X_5$ は同一でも、異なっていてもよい。また、 $u$ は1から3の整数を表わす。

【0069】具体的には、 $R_{20}$ および $R_{21}$ は置換基を有していてもよい炭化水素基を示し、これらは脂肪族炭化水素基でも芳香族炭化水素基でもよく、また、これらの両方から構成される炭化水素基でもよい。また脂肪族炭※

\*る。添加量としては光重合開始剤1重量部に対して0.1~5重量部が好ましく、更に好ましくは0.3~3重量部である。

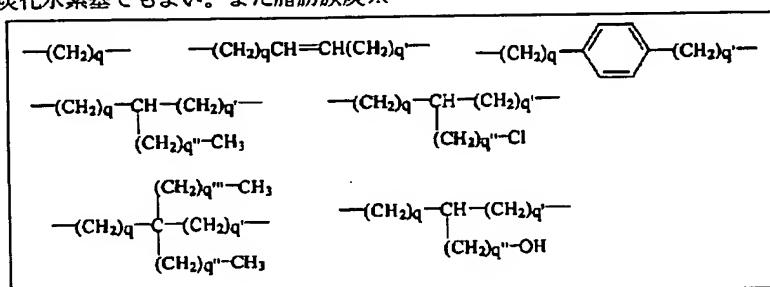
【0066】本発明に用いる紫外線照射の際の光源としては水銀ランプ、メタルハライドランプ、ガリウムランプ、水銀キセノンランプ、フラッシュランプなどがあるが、前記した光重合開始剤および光重合促進剤の紫外線吸収波長に対応した発光スペクトルを有する光源を使用すればよい。また、紫外線照射条件としては、樹脂を架橋させるために必要な照射エネルギーに応じてランプ出力、搬送速度を決めればよい。また、電子線照射装置としては照射面積、照射線量などの目的の応じて走査形、非走査形いずれかを選べばよく、照射条件としては樹脂を架橋するのに必要な線量に応じて、電子流、照射幅、搬送速度を決めればよい。

【0067】また、本発明によれば顔色剤として下記式で表わされるフェノール性化合物を用いることによって画像コントラストの良好なものとなる。

【0068】  
【化15】

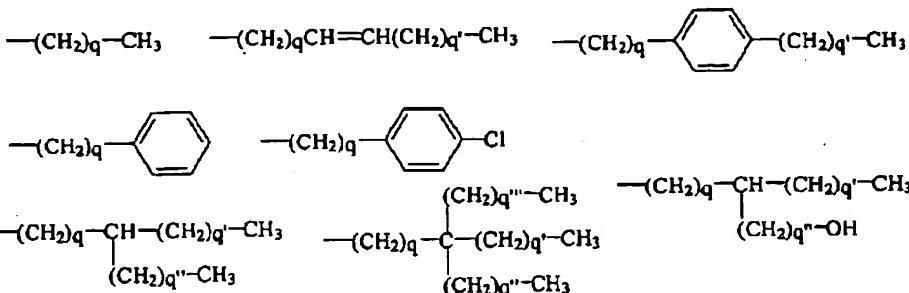
※化水素基は直鎖でも分岐していてもよく、不飽和結合を有していてもよい。炭化水素基につく置換基としては、水酸基、ハロゲン、アルコキシ基等がある。なお、 $R_{20}$ は直接結合手でもよい。また $R_{20}$ および $R_{21}$ 炭素数の和が7以下では発色の安定性や消色性が低下するため、炭素数は8以上が好ましく、11以上であることがより好ましい。 $R_{21}$ の好ましい例としては、直接結合手の他に表14に示されるものが挙げられる。

【0070】  
【表14】



【0071】また、 $R_{21}$ の好ましい例としては表15に示されるものが挙げられる。

【0072】  
【表15】



なお、式中の $q$ 、 $q'$ 、 $q''$ 、 $q'''$ はそれぞれ前記R

\*くとも1個以上有する2価の基を表わす。

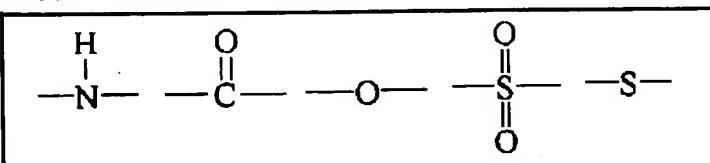
$R_{11}$ の炭素数を満足する整数を表わす。

【0074】

【0073】また、X<sub>4</sub>及びX<sub>5</sub>は、ヘテロ原子を含む2

【表16】

価の基を示し、好ましくは表16で表わされる基を少な\*

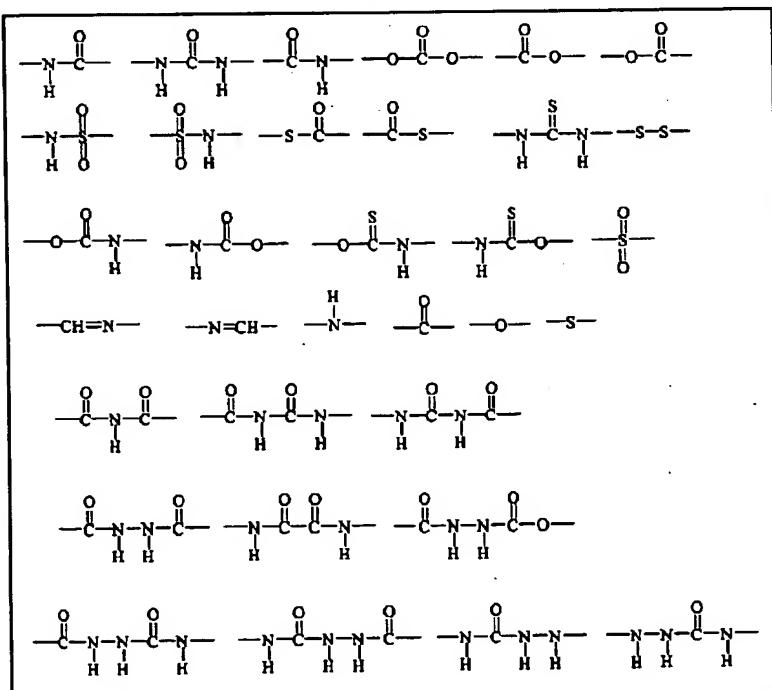


【0075】その例としては、表17に示されるものが

\* 【0076】

挙げられる。

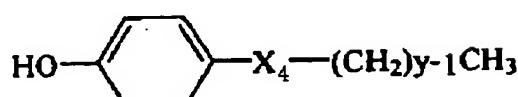
※ 【表17】



【0077】本発明で用いられるフェノール化合物の特に好ましい例としては、下記式で表わされる化合物が挙げられる。

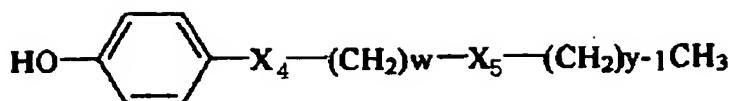
【0078】

【化16】



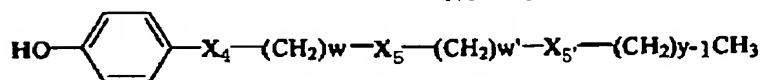
50 【0079】

【化17】



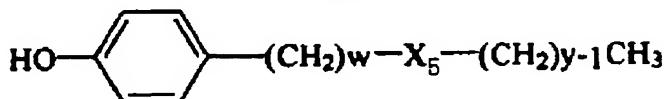
【0080】

\* \* 【化18】



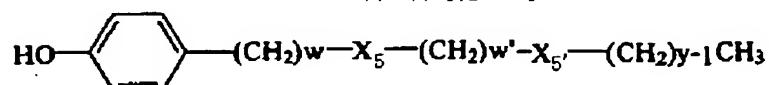
【0081】

※10※ 【化19】



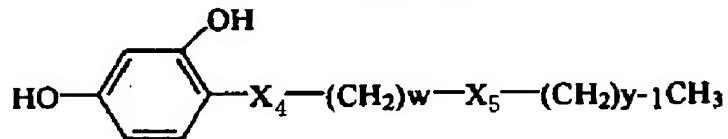
【0082】

★ ★ 【化20】



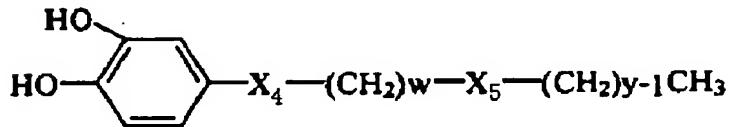
【0083】

☆ ☆ 【化21】



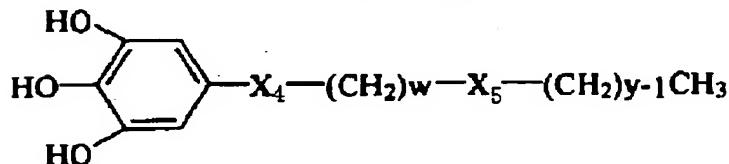
【0084】

◆ ◆ 【化22】



【0085】

\* \* 【化23】

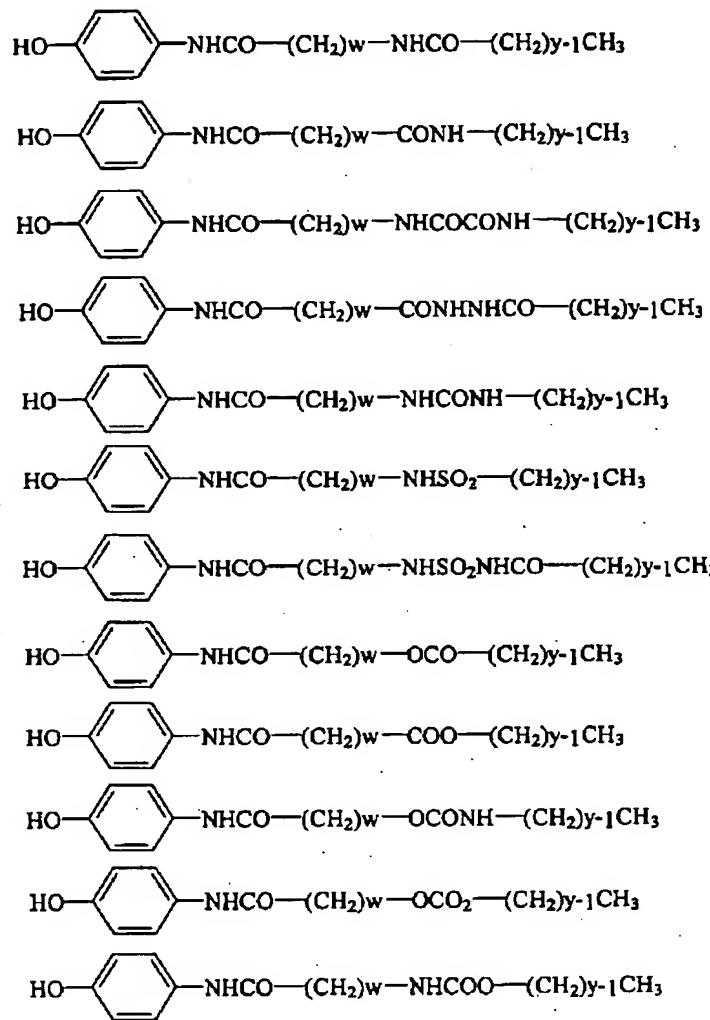


式中のw、w'、yはそれぞれ独立にR<sub>2</sub>またはR<sub>11</sub>の炭素数を満足する整数を示す。

【0086】本発明におけるフェノール化合物のさらに具体的な例としては、例えば化17の例として以下の表18に示した化合物が挙げられる。また、他の化16お

よび化18～化23で表わされる化合物もこれらと同様なものが具体例として挙げられる。しかし、本発明は何等これらに限定されるものではない。

40 【0087】  
【表18-1】

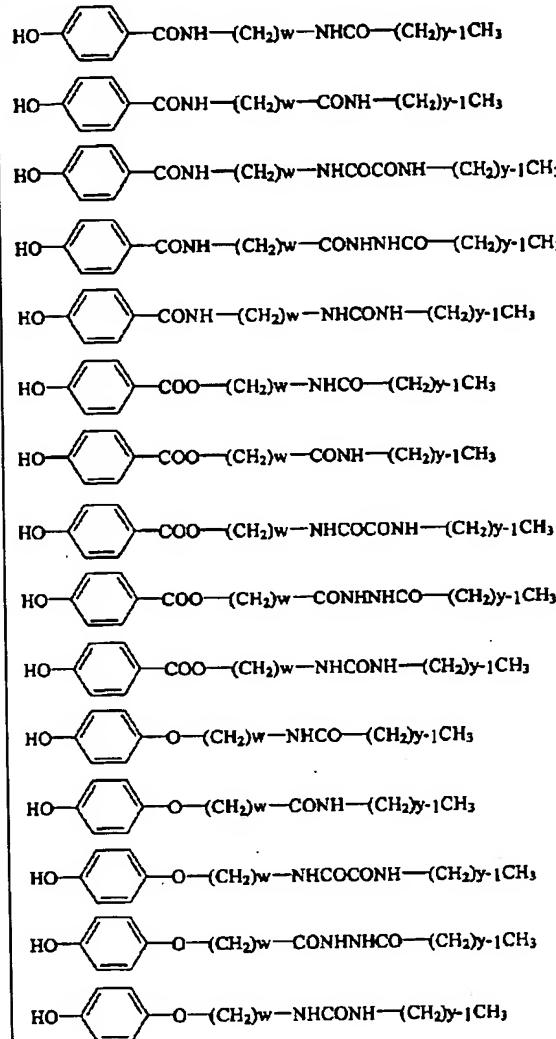


[0088]

【表18-2】

39

40

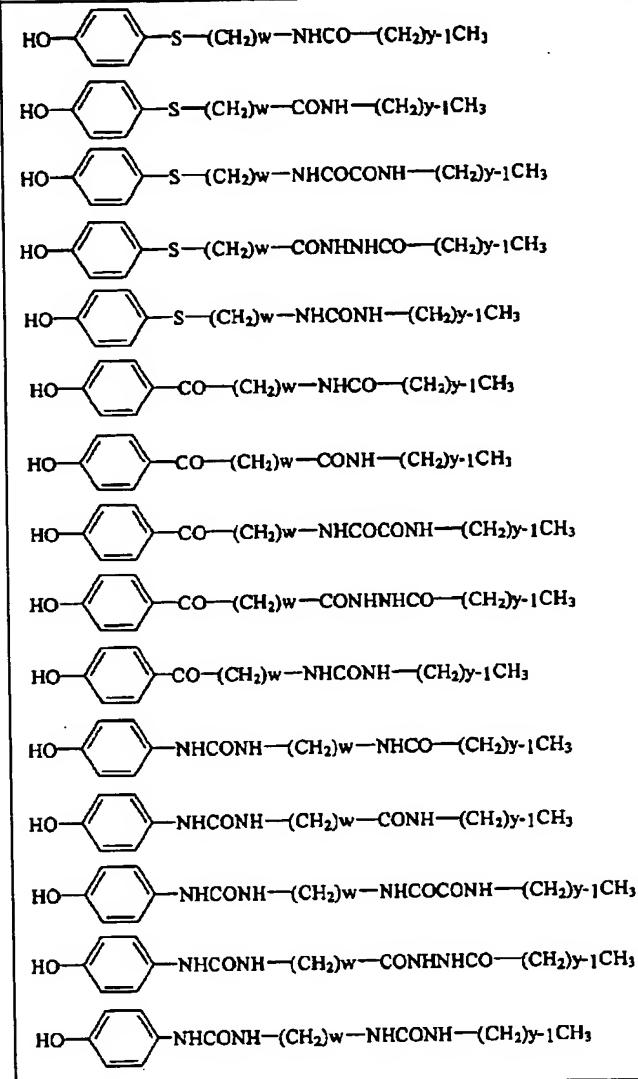


〔0089〕

〔表18-3〕

41

42

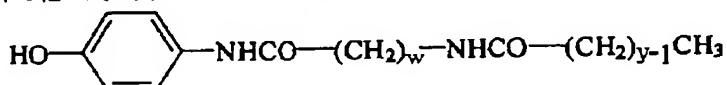


【0090】また、さらに具体的なフェノール化合物としては例えば化24が挙げられる。その例として表18中の下記式で表わされる化合物の具体的な例を表19に挙げる。なお、表18中の他の式で表わされる化合物に\*

\*についても同様なものが挙げられる。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

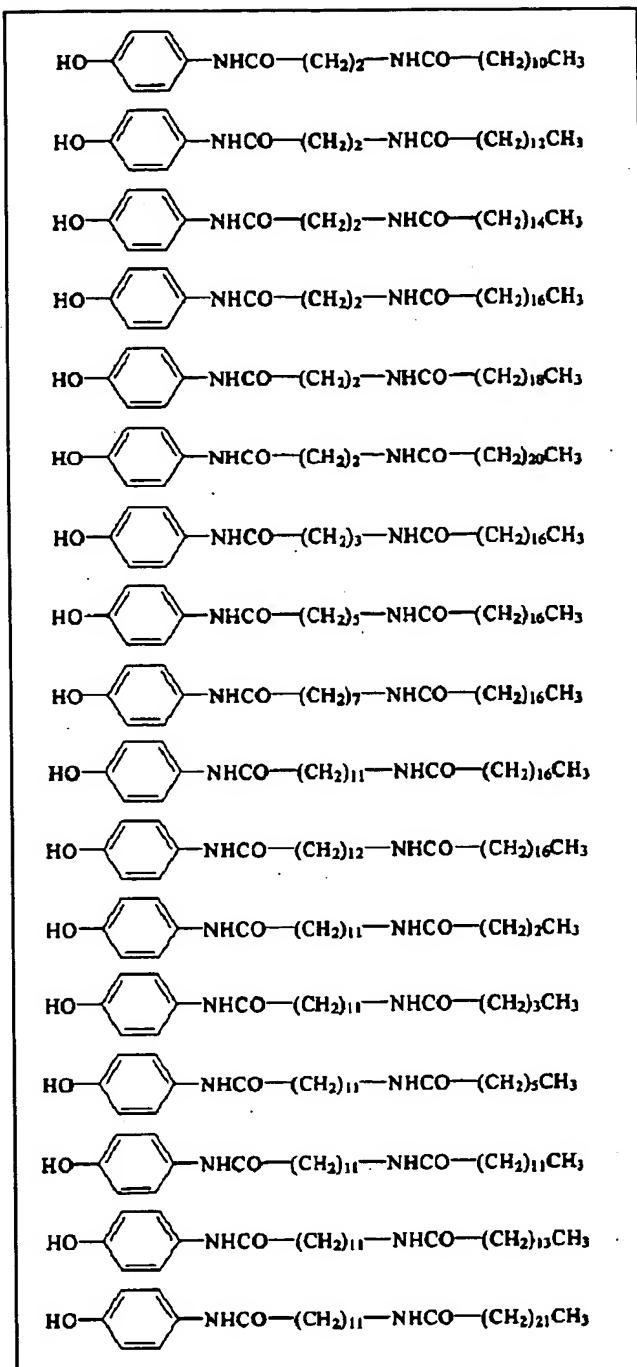
【0091】

【化24】



【0092】

【表19】



【0093】また本発明によれば記録層上に架橋状態にある樹脂を用いた保護層を有していてもよく、架橋状態にある樹脂としては前記の熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂、電子硬化樹脂などが用いられる。これにより、印字時のヘッドマッチング性が向上したものとなり、さらに繰り返し耐久性の向上したものとなる。また、保護層中には紫外線吸収剤、無機または／及び有機フィラー、滑

剤などの添加剤を含有させることができる。

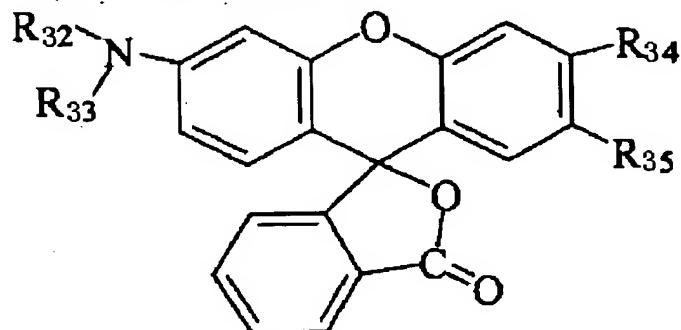
【0094】本発明においては前記のフェノール性化合物と共に他の顔色剤を併用することができる。併用される顔色剤としては、すでに特開平5-124360号公報に長鎖炭化水素基をもつリン酸化合物、脂肪族カルボン酸化合物、フェノール化合物の代表例とともに開示されているように、分子内に発色剤を発色させることができ

きる顔色能をもつ構造と、分子間の凝集力をコントロールする構造を併せ持つ化合物を併用することができる。

【0095】以下、本発明に用いられる顔色剤としては以下のようないわゆる顔色剤として以下のような化合物が例示できる。有機リン酸系の顔色剤としては以下のような化合物が例示できる。ドデシルホスホン酸、テトラデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、オクタデシルホスホン酸、エイコシルホスホン酸、ドコシルホスホン酸、テトラコシルホスホン酸、リン酸ジテトラデシルエステル、リン酸ジヘキサデシルエステル、リン酸ジオクタデシルエステル、リン酸ジエイコシルエステル、リン酸ジベヘニルエステルなど。

【0096】脂肪族カルボン化合物としては以下のようないわゆる顔色剤として以下のような化合物が例示できる。2-ヒドロキシテトラデカン酸、2-ヒドロキシオクタデカン酸、2-ヒドロキシエイコサン酸、2-ヒドロキシドコサン酸、2-プロモヘキサデカン酸、2-プロモオクタデカン酸、2-プロモエイコサン酸、2-プロモドコサン酸、3-プロモオクタデカン酸、3-プロモドコサン酸、2, 3-ジプロモオクタデカン酸、2-フルオロドデカン酸、2-フルオロテトラデカン酸、2-フルオロヘキサデカン酸、2-フルオロオクタデカン酸、2-フルオロエイコサン酸、2-フルオロドコサン酸、2-ヨードヘキサデカン酸、2-ヨードオクタデカン酸、3-ヨードヘキサデカン酸、3-ヨードオクタデカン酸、バーフルオロオクタデカン酸など。

【0097】脂肪族ジカルボン酸およびトリカルボン酸化合物としては以下のようないわゆる顔色剤として以下のような化合物が例示できる。2-ドデシルオキシコハク酸、2-テトラデシルオキシコハク酸、2-ヘキサデシルオキシコハク酸、2-オクタデシルオキシコハク酸、2-エイコシルオキシコハク酸、2-エイコシルオキシコハク酸、\*



(式中、R<sub>32</sub>、R<sub>33</sub>は低級アルキル基、置換されてもよいアリール基、水素原子を示し、さらにR<sub>34</sub>、R<sub>35</sub>は互いに結合し環を形成してもよい。R<sub>33</sub>は低級アルキル基、ハロゲン原子または水素原子を表わし、またR<sub>33</sub>は低級アルキル、ハロゲン原子、水素原子または化26で表わされる置換アニリノ基を示す。)

【0100】

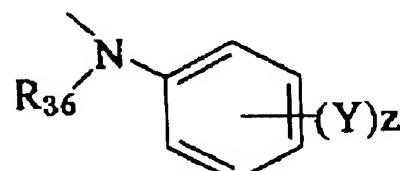
【化26】

\* 2-ドデシルオキシコハク酸、2-ドデシルチオコハク酸、2-テトラデシルチオコハク酸、2-ヘキサデシルチオコハク酸、2-オクタデシルチオコハク酸、2-エイコシルチオコハク酸、2-ドコシルチオコハク酸、2-テトラコシルチオコハク酸、2-ヘキサデシルジチオコハク酸、2-オクタデシルジチオコハク酸、2-エイコシルジチオコハク酸、ドデシルコハク酸、テトラデシルコハク酸、ベンタデシルコハク酸、ヘキサデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸、エイコシルコハク酸、ドコシルコハク酸、2, 3-ジヘキサデシルコハク酸、2, 3-ジオクタデシルコハク酸、2-メチル-3-ヘキサデシルコハク酸、2-オクタデシル-3-ヘキサデシルコハク酸、ヘキサデシルマロン酸、オクタデシルマロン酸、エイコシルマロン酸、ドコシルマロン酸、ジヘキサデシルマロン酸、ジオクタデシルマロン酸、ジドコシルマロン酸、メチルオクタデシルマロン酸、2-ヘキサデシルグルタル酸、2-オクタデシルグルタル酸、2-エイコシルグルタル酸、ドコシルグルタル酸、2-ペニタデシルアジピン酸、2-オクタデシルアジピン酸、2-ドコシルアジピン酸、2-ヘキサデカノイルオキシプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、2-オクタデカノイルオキシプロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸など。

【0098】また、ロイコ染料としては、従来公知のロイコ染料を任意に用いることができ、特に好ましくは以下の化合物が単独もしくは混合して用いられる。

【0099】

【化25】

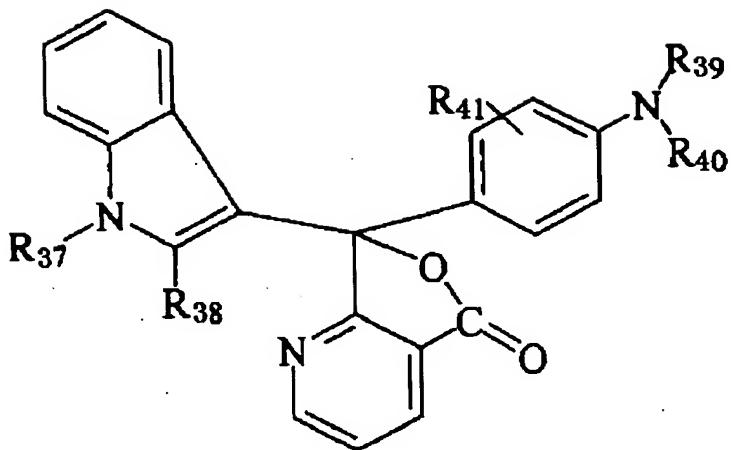


(式中、R<sub>36</sub>は低級アルキル基または水素原子を示し、Yは低級アルキル基またはハロゲン原子を示す。zは0から3の整数を表わす。)

50

【0101】

\* \* 【化27】

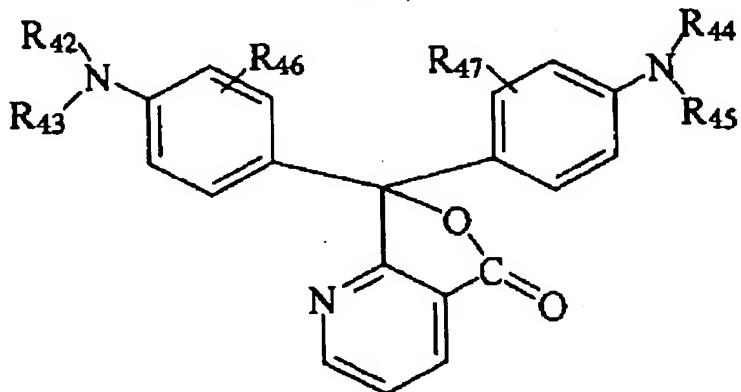


(式中、R<sub>11</sub>からR<sub>14</sub>はアルキル基または水素原子を表わし、R<sub>15</sub>はアルキル基、アルコキシル基または水素原子を表わす。)

※【0102】

【化28】

※



(式中、R<sub>11</sub>からR<sub>14</sub>は低級アルキル基または水素原子を表わし、R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>はアルキル基、アルコキシル基または水素原子を表わす。)

【0103】以下に本発明で用いられるロイコ染料の例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジ(n-ブチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-ブロビル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソブロビル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-イソブチル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-アミル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-sec-ブチル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-n-アミル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-isoo-アミル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-

メチル-6-(N-n-ブロビル-N-イソブロビルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(m-トリクロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(m-トリフロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(m-トリクロロメチルアニリノ)-3-メチル-6-(N-シクロヘキシル-N-メチルアミノ)フルオラン、2-(2,4-ジメチルアニリノ)-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(N-エチル-p-トルイジノ)-3-メチル-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-(N-エチル-p-トルイジノ)-3-メチル-6-(N-ブロビル-p-トルイジノ)フルオラン、2-アニリノ-6-(N-n-ヘキシル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

49

2-(o-クロロアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、2-(m-トリフロロメチルアニリノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2,3-ジメチル-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-プロモ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-クロロ-6-ジプロビルアミノフルオラン、3-クロロ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、3-プロモ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-クロロ-6-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)フルオラン、2-クロロ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ)-3-クロロ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-(m-トリフロロメチルアニリノ)-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(2,3-ジクロロアニリノ)-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、1,2-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-7-アザフタリド、3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-メチル-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(4-N-n-アミル-N-メチルアミノフェニル)-4-アザフタリド-(3-1-メチル-2-メチルインドール-3-イル)-3-(2-ヘキシルオキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3,3-ビス(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-4-アザフタリド、3,3-ビス(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-7-アザフタリド。

〔0104〕本発明で用いる発色剤は前記のフルオラン化合物、アザフタリド化合物の他に、従来公知のロイコ染料を単独または混合して使用することができる。その発色剤を以下に示す。2-(p-アセチルアニリノ)-6-(N-n-アミル-N-n-ブチルアミノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-6-(N-メチル-2,4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-

－ベンジルアミノ－6－(N-エチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-ベンジルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(ジ-p-メチルベンジルアミノ)-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(α-フェニルエチルアミノ)-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-メチルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2-メチルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-メチルアミノ-6-(N-ブロビルアニリノ)フルオラン、2-エチルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-メチルアミノ-6-(N-メチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-エチルアミノ-6-(N-エチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-ジメチルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2-ジメチルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-ジエチルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-ジエチルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-ジプロビルアミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2-ジプロビルアミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-ブロビルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-ブロビル-p-トルイジノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチル-p-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-エチル-p-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-ブロビル-p-エチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-エチル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-ブロビル-2, 4-ジメチルアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-メチル-p-クロロアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-エチル-p-クロロアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-ブロビル-p-クロロアニリノ)フルオラン、2-アミノ-6-(N-エチル-p-クロロアニリノ)フルオラン、その他。  
〔0105〕本発明において好ましく用いられる他の発色剤の具体例を示すと以下の通りである。2-アニリノ-3-メチル-6-(N-2-エトキシブロビル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-(p-クロロアニリ

51

ノ) -6-(N-n-オクチルアミノ)フルオラン、2-(p-クロロアニリノ)-6-(N-n-パルミチルアミノ)フルオラン、2-(p-クロロアニリノ)-6-(ジ-n-オクチルアミノ)フルオラン、2-ベンゾイルアミノ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(o-メトキシベンゾイルアミノ)-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-メトキシ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(ジベンジルアミノ-4-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-メトキシ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(α-フェニルエチルアミノ)-4-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(p-トルイジノ)-3-(t-ブチル)-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(o-メトキシカルボニルアミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アセチルアミノ-6-(N-メチル-p-トルイジノ)フルオラン、4-メトキシ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-ジベンジルアミノ-4-クロロ-6-(N-エチル-p-トルイジノ)フルオラン、2-(α-フェニルエチルアミノ)-4-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(N-ベンジル-p-トリフルオロメチルアニリノ)-4-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ビロリジノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ビロリジノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)フルオラン、2-メシジノ-4', 5'-ベンゾ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(m-トリフルオロメチルアニリノ)-3-メチル-6-ビロリジノフルオラン、2-(α-ナフチルアミノ)-3, 4-ベンゾ-4'-ブロモ-6-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)フルオラン、2-ビペリジノ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-(N-n-ブロビル-p-トリフルオロメチルアニリノ)-6-モルフォリノフルオラン、2-(ジ-n-p-クロロフェニル-m-メチルアミノ)-6-ビロリジノフルオラン、2-(N-n-ブロビル-m-トリフルオロメチルアニリノ)-6-モルフォリノフルオラン、1, 2-ベンゾ-6-(N-エチル-N-n-オクチルアミノ)フルオラン、1, 2-ベンゾ-6-ジアリルアミノフルオラン、1, 2-ベンゾ-6-(N-エトキシエチル-N-エチルアミノ)フルオラン、ベンゾロイコメチレンブルー、2-[3, 6-ビス(ジエチルアミノ)-7-(o-クロロアニリノ)キサンチル]安息香酸ラクタム、2-[3, 6-(ジエチルアミノ)-9-(o-クロロアニリノ)キサンチル]安息香酸ラクタム、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)

10

20

30

30

40

50

52

-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、3, 3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、3-(2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-ヒドロキシ-4, 5-ジクロロフェニル)フタリド、3-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-クロロフェニル)フタリド、3-(2-ヒドロキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-ニトロフェニル)フタリド、3-(2-ヒドロキシ-4-ジエチルアミノフェニル)-3-(2-メトキシ-5-メチルフェニル)フタリド、3-(2-メトキシ-4-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-ヒドロキシ-4-クロロ-5-メトキシフェニル)フタリド、3, 6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9, 3')-6'-ジメチルアミノフタリド、6'-クロロ-8'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロビラン、6'-ブロモ-2'-メトキシ-ベンゾインドリノースピロビラン、その他。

【0106】本発明の可逆性感熱記録媒体は、加熱温度および/または加熱後の冷却速度により、相対的に発色した状態と消色した状態を形成しうるものである。この本発明に用いられる発色剤と顔色剤からなる組成物の基本的な発色・消色現象を説明する。図1はこの記録媒体の発色濃度と温度との関係を示したものである。はじめ消色状態(A)にある記録媒体を昇温していくと、溶融し始める温度T<sub>a</sub>で発色が起り溶融発色状態(B)となる。溶融発色状態(B)から急冷すると発色状態のまま室温に下がることができ、固まった発色状態(C)となる。この発色状態が得られるかどうかは、溶融状態からの降温の速度に依存しており、徐冷では降温の過程で消色が起き、はじめと同じ消色状態(A)あるいは急冷発色状態(C)より相対的に濃度の低い状態が形成される。一方、急冷発色状態(C)をふたたび昇温していくと発色温度より低い温度T<sub>b</sub>で消色が起き(DからE)、ここから降温するはじめと同じ消色状態(A)に戻る。実際の発色温度、消色温度は、用いる顔色剤と発色剤の組み合わせにより変化するので目的に合わせて選択できる。また溶融発色状態の濃度と急冷したときの発色濃度は、必ずしも一致するものではなく、異なる場合もある。

【0107】本発明の記録媒体では、溶融状態から急冷して得た発色状態(C)は顔色剤と発色剤が分子どうしで接触反応しうる状態で混合された状態であり、これは固体状態を形成していることが多い。この状態は顔色剤と発色剤が凝集して発色を保持した状態であり、この凝

集構造の形成により発色が安定化していると考えられる。一方、消色状態は両者が相分離した状態である。この状態は少なくとも一方の化合物の分子が集合してドメインを形成したり結晶化した状態であり、凝集あるいは結晶化することにより発色剤と顔色剤が分離して安定化した状態であると考えられる。本発明では多くの場合、両者が相分離し顔色剤が結晶化することによってより完全な消色が起きる。図1に示した溶融状態から徐冷による消色および発色状態からの昇温による消色は、いずれもこの温度で凝集構造が変化し、相分離や顔色剤の結晶化が起きている。

【0108】本発明の可逆性感熱記録媒体の発色記録の形成はサーマルヘッドなどによりいったん溶融混合する温度に加熱し、急冷すればよい。また、消色は加熱状態から徐冷する方法と発色温度よりやや低い温度に加熱する方法の二つである。しかし、これらは両者が相分離したり、少なくとも一方が結晶化する温度に一時的に保持するという意味で同じである。発色状態の形成で急冷するのは、この相分離温度または結晶化温度に保持しないようにするためである。ここにおける急冷と徐冷はひとつの組成物に対して相対的なものであり、その境界は発色剤と顔色剤の組み合わせにより変化する。

【0109】発色剤と顔色剤の割合は、使用する化合物の組み合わせにより適切な範囲が変化するが、おおむねモル比で発色剤1に対し顔色剤が0.1から2.0の範囲であり、好ましくは0.2から1.0の範囲である。この範囲より顔色剤が少なくて多くても発色状態の濃度が低下し問題となる。また、本発明の消色促進剤、発色消色促進剤の割合は、ともにそれぞれ、顔色剤に対し0.1重量%から3.00重量%が好ましく、より好ましくは3重量%から1.00重量%が好ましい。また、発色剤、顔色剤、消色促進剤及び／又は発色消色促進剤はマイクロカプセル中に内包して用いることもできる。

【0110】記録層中の発色成分と樹脂成分の割合は、発色成分1に対して0.1から1.0が好ましく、これより少ないと記録層の熱強度が不足し、これより多い場合には発色濃度が低下して問題となる。記録層の形成には、前記の顔色剤、発色剤、消色促進剤、発色消色促進剤、およびバインダー樹脂（好ましくは架橋されうる樹脂）ならびに塗液溶媒よりなる混合物を均一に混合分散させて調製した塗液を用いる。塗液調製に用いられる溶媒の具体例としては、水；メタノール、エタノール、イソブロパノール、n-ブタノール、メチルイソカルビノールなどのアルコール類；アセトン、2-ブタノン、エチルアミルケトン、ジアセトンアルコール、イソホロノン、シクロヘキサンなどのケトン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類；ジエチルエーテル、イソブロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、3,4-ジヒドロ-2H-ピランなどのエーテル類；2-メトキシ

10

20

30

40

50

エタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテートなどのグリコールエーテルアセテート類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、乳酸エチル、エチレンカーボネートなどのエステル類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、iso-オクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類；塩化メチレン、1,2-ジクロルエタン、ジクロロプロパン、クロルベンゼンなどのハログン化炭化水素類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドンなどのピロリドン類等を例示することができる。

【0111】塗液調製はペイントシェーカー、ボールミル、アトライター、三本ロールミル、ケディーミル、サンドミル、コロイドミル等公知の塗液分散装置を用いて行なうことができる。また、上記塗液分散装置を用いて各材料を溶媒中に分散してもよいし、各々単独で溶媒中に分散して混ぜ合わせてもよい。

【0112】記録層を設ける塗工方法については特に制限はなく、ブレード塗工、ワイヤーバー塗工、スプレー塗工、エアナイフ塗工、ビード塗工、カーテン塗工、グラビア塗工、キス塗工、リバースロール塗工、ディップ塗工、ダイ塗工等公知の方法を用いることができる。

【0113】記録層の乾燥・硬化方法は塗布・乾燥後、必要に応じて硬化処理を行なう。熱で架橋するものであれば恒温槽等を用いて比較的高温で短時間でもよく、また比較的低温で長時間かけて熱処理してもよい。また、紫外線硬化・電子線硬化であれば、それぞれ公知の硬化装置を用いればよい。例えば、紫外線照射の際の光源としては水銀ランプ、メタルハライドランプ、ガリウムランプ、水銀キセノンランプ、フラッシュランプなどがあるが、前記した光重合開始剤および光重合促進剤の紫外線吸収波長に対応した発光スペクトルを有する光源を使用すればよい。また、紫外線照射条件としては、樹脂を架橋させるために必要な照射エネルギーに応じてランプ出力、搬送速度を決めればよい。また、電子線照射装置としては照射面積、照射線量などの目的に応じて走査形、非走査形いずれかを選べばよく、照射条件としては樹脂を架橋するのに必要な線量に応じて、電子流、照射幅、搬送速度を決めればよい。

【0114】記録層の膜厚は1～20μmの範囲が好ましく、より好ましくは3～10μmである。

【0115】本発明の可逆性感熱記録媒体の支持体としては、紙、樹脂フィルム、合成紙、金属箔、ガラスまたはこれらの複合体などがあり、記録層を保持できるものであればよい。

【0116】本発明の可逆性感熱記録媒体には、必要に

応じて記録層の塗布特性や発色消色特性を改善したり制御するための添加剤を用いることができる。これらの添加剤には、例えば界面活性剤、導電剤、充填剤、酸化防止剤、光安定化剤、発色安定化剤などがある。

【0117】本発明の可逆性感熱記録媒体は、基本的に支持体上に上記の架橋状態にある樹脂を含む記録層、および必要に応じ架橋状態にある樹脂を含む保護層が設けられたものであるが、記録媒体としての特性を向上するため、接着層、中間層、アンダーコート層、支持体に対し記録層と反対の面に設けるバックコート層などを設けることができる。さらに磁気記録層を設けていてもよい。また、前記の各層、支持体は着色剤により着色されていてもよい。これは記録媒体の一部あるいは全面が例えば印刷により着色されていてもよい。また、着色した印刷層上に樹脂を主成分とする無色あるいは淡色の印刷層を設けてもよい。

【0118】保護層に用いる樹脂としては、前記の架橋状態にある樹脂の他にポリビニルアルコール、スチレン無水マレイン酸共重合体、カルボキシ変性ポリスチレン、メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、尿素-ホルムアルデヒド樹脂などが挙げられる。保護層の膜厚は0.1～20μmの範囲が好ましく、より好ましくは0.3～10μmである。

【0119】記録層と保護層の接着性向上、保護層の塗布による記録層の変質防止、保護層中の添加剤の記録層への移行を防止する目的で、両者の間に中間層を設けることも好ましい。また、印加した熱を有效地に利用するため支持体と記録層の間に断熱性のアンダーコート層を設けることができる。断熱層は有機または無機の微小中空体粒子をバインダー樹脂を用いて塗布することにより形成できる。支持体と記録層の接着性の改善や支持体への記録層材料の浸透防止を目的としたアンダーコート層を設けることもできる。中間層、アンダーコート層には、前記の記録層用の樹脂と同様の樹脂を用いることができる。

【0120】また、アンダーコート層、記録層、中間層、保護層にフィラーを添加してもよく、フィラーとしては無機フィラーと有機フィラーに分けることができる。無機フィラーとしては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；無水ケイ酸、含水ケイ酸、含水ケイ酸アルミニウム、含水ケイ酸カルシウムなどのケイ酸塩；酸化亜鉛、酸化インジウム、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニア、酸化スズ、酸化セリウム、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ビスマス、酸化ニッケル、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化マンガン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化トリウム、酸化ハフニウム、酸化モリブデン、鉄フェライト、ニッケルフェライト、コバルトフェライト、チタン酸バリウム、チタン酸カリウムのような金属酸化物；硫酸亜鉛、硫酸バリウムのような金属硫化物あるいは硫酸

化合物；チタンカーバイド、シリコンカーバイド、モリブデンカーバイド、タンクステンカーバイド、タンタルカーバイドのような金属炭化物；窒化アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、窒化ジルコニウム、窒化バナジウム、窒化チタニウム、窒化ニオブ、窒化ガリウムのような金属窒化物等が挙げられる。

【0121】有機フィラーとしては、シリコーン樹脂、セルロース樹脂、エポキシ樹脂、ナイロン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、スチレン、ポリスチレン、ポリスチレン・イソブレン、スチレンビニルベンゼンなどのスチレン系樹脂、塩化ビニリデンアクリル、アクリルウレタン、エチレンアクリルなどのアクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ベンゾグアナミンホルムアルデヒド、メラミンホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド系樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、塩化ビニル樹脂等が挙げられる。本発明では有機フィラーを単独で用いることでもできるが、2種類以上含まれてもよく、複合粒子であってもよい。また、形状としては球状、粒状、板状、針状等が挙げられる。

【0122】また、層中のフィラーの含有量は体積比で1～95%、より好ましくは5～75%である。

【0123】また、アンダーコート層、記録層、中間層、保護層に滑剤を添加してもよく、滑剤の具体例としては、エステルワックス、バラフィンワックス、ポリエチレンワックス等の合成ワックス類；硬化ひまし油等の植物性ワックス類；牛脂硬化油等の動物性ワックス類；ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の高級アルコール類；マルガリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、バルミチル酸、ステアリン酸、ベヘニン酸等の高級脂肪酸類；ソルビタンの脂肪酸エステルなどの高級脂肪酸エステル類；ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、ラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド等のアミド類などが挙げられる。

【0124】層中の滑剤の含有量は体積比で0.1～95%、より好ましくは1～75%である。

【0125】また、中間層、保護層中に無機または有機紫外線吸収剤を含有してもよく、その含有量はバインダー100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲が好ましい。

【0126】有機紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'

—ジ—t—ブチルフェニル) —5—クロロベンゾトリアゾール、2—(2'—ヒドロキシ—3'—t—ブチル—5'—メチルフェニル) —5—クロロベンゾトリアゾール、2—(2'—ヒドロキシ—5'—エトキシフェニル) ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤。

【0127】2, 4—ジヒドロキシベンゾフェノン、2—ヒドロキシ—4—メトキシベンゾフェノン、2—ヒドロキシ—4—n—オクトキシベンゾフェノン、2—ヒドロキシ—4—ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'—ジヒドロキシ—4—メトキシベンゾフェノン、2, 2'—ジヒドロキシ—4, 4'—ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'—テトラヒドロキシベンゾフェノン、2—ヒドロキシ—4—メトキシ—2'—カルボキシベンゾフェノン、2—ヒドロキシ—4—オキシベンジルベンゾフェノン、2—ヒドロキシ—4—クロロベンゾフェノン、2—ヒドロキシ—4—メトキシベンゾフェノン—5—スルホン酸、2—ヒドロキシ—4—メトキシベンゾフェノン—5—スルホン酸ナトリウム、2, 2'—ジヒドロキシ—4, 4'—ジメトキシベンゾフェノン—スルホン酸ナトリウム等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤。

【0128】フェニルサリシレート、p—オクチルフェニルサリシレート、p—t—ブチルフェニルサリシレート、カルボキシフェニルサリシレート、メチルフェニルサリシレート、ドデシルフェニルサリシレート、2—エチルヘキシルフェニルサリシレート、ホモメンチルフェニルサリシレート等のサリチル酸エステル系紫外線吸収剤。

【0129】2—エチルヘキシル—2—シアノ—3, 3'—ジフェニルアクリレート、エチル—2—シアノ—3, 3'—ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤、p—アミノ安息香酸、p—アミノ安息香酸グリセリル、p—ジメチルアミノ安息香酸アミル、p—ジヒドロキシプロビル安息香酸エチル等のp—アミノ安息香酸系紫外線吸収剤。

【0130】p—メトキシケイ皮酸—2—エチルヘキシル、p—メトキシケイ皮酸—2—エトキシエチル等のケイ皮酸系紫外線吸収剤、4—t—ブチル—4'—メトキシ—ジベンゾイルメタン、ウロカニン酸、ウロカニン酸エチル等が挙げられる。

【0131】中間層、保護層の塗液に用いられる溶媒、塗液の分散装置、塗工方法、乾燥・硬化方法等は上記記録層で用いられた公知の方法を用いることができる。

【0132】本発明の可逆性感熱記録媒体を用いて発色画像を形成させるためには、いったん発色温度以上に加熱したのち急冷されるようにすればよい。具体的には、例えばサーマルヘッドやレーザー光で短時間加熱すると記録層が局部的に加熱されるため、直ちに熱が拡散し急激な冷却が起こり、発色状態が固定できる。一方、消色

させるためには適当な熱源を用いて比較的長時間加熱し冷却するか、発色温度よりやや低い温度に一時的に加熱すればよい。長時間加熱すると記録媒体の広い範囲が昇温し、その後の冷却は遅くなるため、その過程で消色が起きる。この場合の加熱方法には、熱ローラー、熱スタンプ、熱風などを用いてもよいし、サーマルヘッドを用いて長時間加熱してもよい。記録層を消色温度域に加熱するためには、例えばサーマルヘッドへの印加電圧やパルス数、パルス幅、パルス間隔を調節することによって、印加エネルギーを記録時よりやや低下させればよい。この方法を用いれば、サーマルヘッドだけで記録・消去ができる、いわゆるオーバーライトが可能になる。記録装置としては、通常用いられるプリンター以外にインクジェットプリンター、熱転写プリンター、昇華型プリンターなどを用いてもよい。また、熱ローラー、熱スタンプによって消色温度域に加熱して消去することもできる。

【0133】本発明の可逆性感熱記録媒体を、前記発色させうる加熱方法を設けたプリンターにより、コンピューター等からの情報を出力した表示メディア（ハードコピー）として使用することが可能である。更に、この表示情報を前記消色させうる加熱手段により消去可能であるため、本発明の可逆性感熱記録媒体を何度も再利用できる。また、前記消去加熱手段と発色加熱手段をともに設けたプリンターを用いることにより、前回の出力を消去しながら新たな情報の出力を同じメディアに表示することが可能である。その上、サーマルヘッドのような加熱印画手段が組み込まれたプリンターにより、全面に少なくとも消去可能な印加エネルギーを与え、新たな情報を印字する部分に発色させうる印加エネルギーを加える、いわゆるオーバーライトにより、容易に情報の書き換えが可能となる。このように、本発明の可逆性感熱記録媒体をリライタブルペーパーとして使用することによって、近年増大する紙の使用量を低減させ、資源保護に有効な手段とすることができる。

【0134】また、本発明の可逆性感熱記録媒体は前記に例示される支持体上に記録層を保持して形成されるが、このとき使用される支持体は必要に応じた厚みのものが単独あるいは貼り合わせ等して用いることができる、すなわち、数μm程度から数mm程度まで任意の厚みの支持体が用いられる。また、本発明の可逆性感熱記録媒体は、磁気記録層を、可逆性感熱記録層と同一面、支持体と可逆性感熱記録層の間、あるいは支持体の可逆性感熱記録層側と反対側の面上に設けることができる。また、本発明の可逆性感熱記録媒体は粘着層等を介して、他の媒体へ貼り付けてもよい。本発明の可逆性感熱記録媒体は、シート状あるいはカード状に加工されていてもよく、その形状は任意の形状に加工することができます、また、媒体表面への印刷加工を施すことができる。

カードの表面に印刷画像を形成しても良い。カード状の

記録媒体の場合は、支持体が厚みのあるものが好ましいが、薄い支持体上に記録層を設けたものを一旦形成し、それを厚みのある別の支持体に貼り付けても良いし、厚みのある支持体に直接記録層を設けたものでも良い。また、本発明の可逆性感熱記録媒体は、非可逆の感熱記録層を併用してもよく、このときそれぞれの記録層の発色色調は同じでも異なってもよい。

【0135】本発明の可逆性感熱記録媒体は、表示装置の表示体として用いられる。図2に、本発明の可逆性感熱記録媒体を用いる表示装置の一例についての構成概念図を示す。図中、(1)はエンドレスの可逆性感熱記録媒体からなる表示体、(2)は表示体(1)の表示部を加熱するためのサーマルヘッド、(3)は表示体(1)の表示部を選択的にあるいは全体にわたって加熱して消去するためのサーマルヘッド、(4)及び(5)は表示体(1)を回転させるためのローラーである。この装置においては、表示体(1)を図中矢印の方向に回転させながら、サーマルヘッド(2)、(3)を用いて情報の\*

(実施例1)

- 1) 2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン  
2) 下記の構造の顔色剤

\* 記録、消去を行なう。このように情報の記録、消去の基本動作を独立した部位で行ない、表示体(1)を周期的に回転させて表示動作を行なわせることにより、シンプルな装置構成で大画面表示を行なうサーマルディスプレイを実現することが可能となる。更に、本発明の可逆性感熱記録媒体は、投影表示装置の投影表示体としても用いられる。

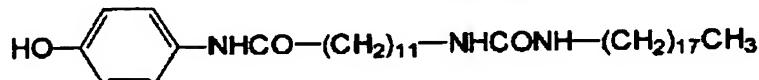
【0136】本発明の可逆性感熱記録媒体において、その特徴部である記録層中に特定の発色消色制御剤を含有させる点を除いては、それを構成する各種材料と諸々の層及びその各種用途とその用途を実現する具体的な方法等に関しては、前述の特開平5-124360号公報に開示されるものが適用可能である。

【0137】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例中の「部」および「%」はいずれも重量を基準とするものである。

【0138】

※ ※ 【化29】

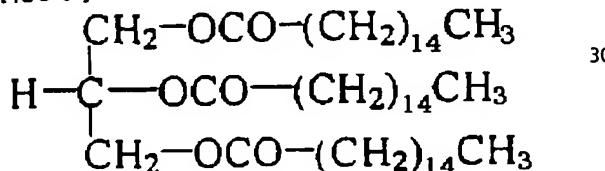


- 3) 下記の構造の消色促進剤

3部

【0139】

【化30】



- 4) アクリルポリオール樹脂の15%テトラヒドロフラン  
(THF) 溶液

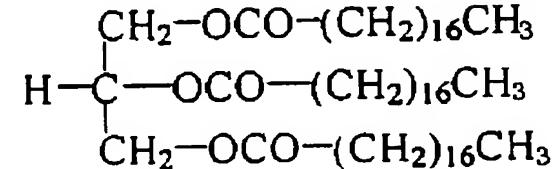
70部

上記組成物をボールミルを用いて平均粒径0.1~3μmまで粉碎分散した。得られた分散液に日本ボリウレタン社製コロネットHL(アダクト型ヘキサメチレンジイソシアネートの75%酢酸エチル溶液)を10部加え、よく攪拌し記録層塗布液を調製した。上記組成の記録層塗布液を、厚さ18.8μmのポリエチルフィルム上にワイヤーバーを用いて塗布し、100°C、2分で乾燥した後、60°C、24時間加熱して、膜厚約8.0μmの記録層を設け、本発明の可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0140】(実施例2) 実施例1中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0141】

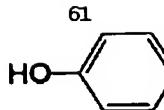
【化31】



(実施例3) 実施例1中の顔色剤と消色促進剤の代わりに下記の顔色剤と消色促進剤を用いた他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。顔色剤

【0142】

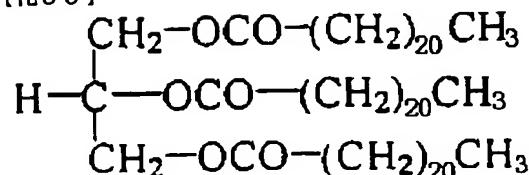
【化32】



消色促進剤

【0143】

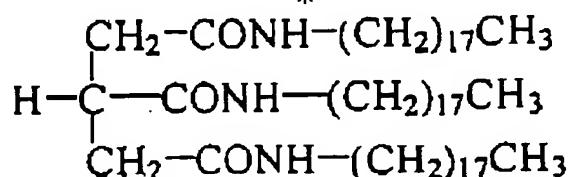
【化33】



\* 【0144】(実施例4) 実施例3中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた他は、実施例3と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0145】

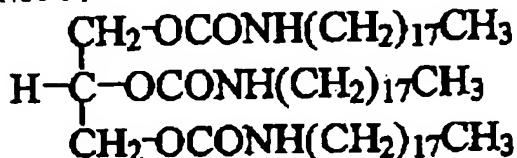
【化34】



【0146】(実施例5) 実施例3中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた以外は、実施例3と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0147】

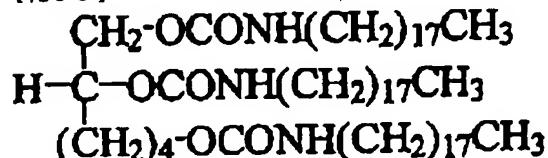
【化35】



【0148】(実施例6) 実施例3中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた以外は、実施例3と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0149】

【化36】



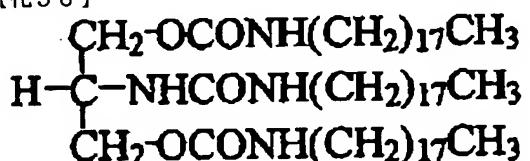
【0150】(実施例7) 実施例3中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた以外は、実施例3と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

※

\* 【0151】(実施例8) 実施例3中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた以外は、実施例3と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0152】

【化37】



【0153】(実施例9) 実施例3中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた以外は、実施例3と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0154】

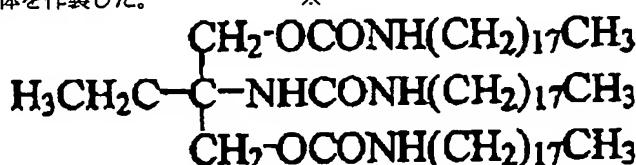
【化38】



【0155】(実施例10) 実施例3中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた以外は、実施例3と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0156】

【化39】

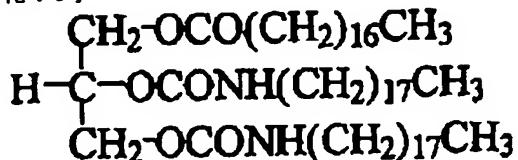


【0157】(実施例11) 実施例3中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた以外は、実施例3と

同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0157】

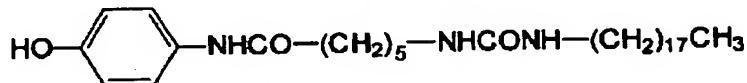
【化40】



【0158】(実施例11) 実施例3中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた以外は、実施例3と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

\* 1) 2-アニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン 2部  
2) 下記の構造の顔色剤 8部

【0161】

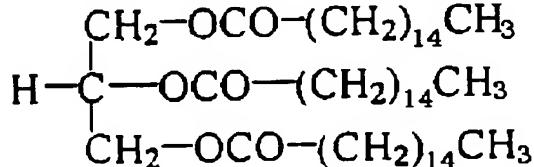


3) 下記の構造の消色促進剤

1部

【0162】

【化43】



20

【0163】



4) 下記の構造の発色消色促進剤  
(THF) 溶液

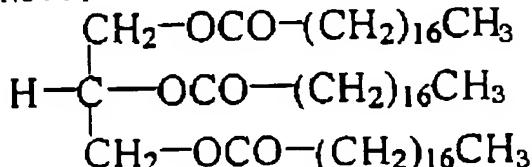
3部

70部

【0164】(実施例13) 実施例12中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた他は、実施例12と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0165】

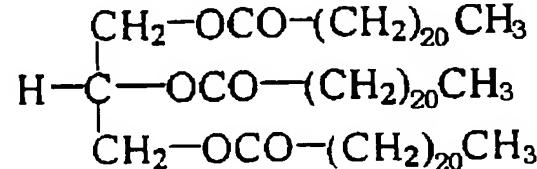
【化45】



40

【0167】

【化46】

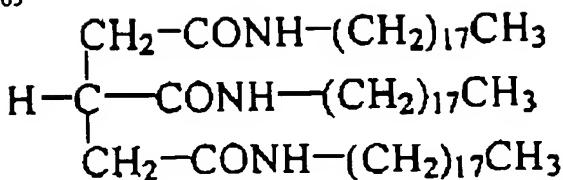


【0166】(実施例14) 実施例12中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた他は、実施例12と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0168】(実施例15) 実施例12中の消色促進剤の代わりに下記の消色促進剤を用いた他は、実施例12と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0169】

【化47】



【0170】(比較例1) 実施例1中の顔色剤と消色促進剤の代わりに下記の顔色剤を用いて、消色促進剤を用いなかった他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

\* 媒体を作製した。

【0171】

【化48】

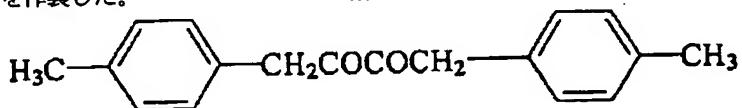


【0172】(比較例2) 実施例1中の消色促進剤の代わりに下記の化合物を用いた他は、実施例1と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。

※

\* 【0173】

【化49】



以上のようにして作製した可逆性感熱記録媒体を大倉電機社製感熱印字装置にて、電圧13.3V、パルス幅1.2msecで印字し、得られた画像をマクベス濃度計RD-914で測定した。また、発色画像を、東洋精機社製熱傾斜試験機で110°C、1秒の条件で消色して、消色後の画像部の濃度と地肌濃度を測定した。次に下記式から消し残り濃度を算出した。

【0174】

【数1】消し残り濃度 = (消去後の画像部の濃度) - ★30 【数2】  
(保存後画像濃度 - 保存後地肌濃度)

$$\text{濃度保持率 (\%)} = \frac{\text{(保存後画像濃度 - 保存後地肌濃度)}}{\text{(保存前画像濃度 - 保存前地肌濃度)}} \times 100$$

【0176】以上の結果を表20に示す。

【表20】

【0177】

#### ★ (地肌濃度)

次いで、得られた画像部および地肌部の濃度を測定し、それぞれ試験前画像濃度、試験前地肌濃度として測定した後、このサンプルを50°C乾燥条件下で24時間保存し、同様に画像部及び地肌部の濃度を測定してそれぞれ試験後画像濃度、試験後地肌濃度とする。次に下記の式から濃度保持率を算出した。

【0175】

	画像濃度	消し残り濃度	濃度保持率(%)
実施例1	0.93	0.02	89
実施例2	0.96	0.02	87
実施例3	0.95	0.02	86
実施例4	0.97	0.02	91
実施例5	1.01	0.02	91
実施例6	0.98	0.02	90
実施例7	0.98	0.02	88
実施例8	1.00	0.03	91
実施例9	1.01	0.03	90
実施例10	0.97	0.02	87
実施例11	0.98	0.02	88
実施例12	1.03	0.01	94
実施例13	1.05	0.01	96
実施例14	1.13	0.01	99
実施例15	1.12	0.01	98
比較例1	1.00	0.12	30
比較例2	1.03	0.08	60

【0178】(実施例16) 実施例14で作製した記録 \*を作製した。

層上に下記の組成の保護層を設け、可逆性感熱記録媒体\*

・保護層の作製

1) ウレタンアクリレート系紫外線硬化性樹脂  
(大日本インキ社製、C7-157)

15部

2) 酢酸エチル

85部

上記組成物を、よく溶解攪拌し、保護層塗布液を調製した。上記組成の保護層塗布液を、上記記録層上にワイヤーバーを用いて塗工し、90°C、1分で乾燥した後、照射エネルギー80W/cmの紫外線ランプ下を9m/minの搬送速度で通して硬化して膜厚3μmの保護層を設け、本発明の可逆性感熱記録媒体を作製した。

【0179】(実施例17) 実施例15で作製した記録層上に実施例16と同様にして、保護層を設け、可逆性感熱記録媒体を作製した。上記実施例16および実施例17において作製した可逆性感熱記録媒体を前記の発色条件および消色条件で50回繰り返したところ、実施例の可逆性感熱記録媒体は打こんの発生などがなく、良好な発色および消色濃度を維持していた。結果を表21に示す。

【0180】(実施例18) 実施例14で用いたアクリ

30 ルポリオール樹脂の代わりに塩ビ-酢ビ樹脂(ユニオンカーバイド社製VYHH)の15%MEK溶液を120部用い、コロネットHLを用いずに記録層を作製し、次いで実施例16で用いた保護層の代わりに塩ビ-酢ビ樹脂(ユニオンカーバイド社製VYHH)MEK溶液を用い、100°C、3分間乾燥させて膜厚約3μmの保護層を設けた他は実施例16と同様にして可逆性感熱記録媒体を作製した。上記実施例18において作製した可逆性感熱記録媒体を、前記の発色条件および消色条件で50回繰り返したところ、この可逆性感熱記録媒体は打こんの発生が多発し、均一な画像発色と消去が行なえなかった。結果を表21に示す。

【0181】

【表21】

	50回繰り返し後の画像濃度	50回繰り返し後の消し残り濃度	50回繰り返した媒体の打こんの有無
実施例16	1.12	0.01	なし
実施例18	1.11	0.01	なし
実施例19	1.07	0.03	あり

【0182】(実施例19) 実施例14で作製した記録\* \*層上に、下記の組成の中間層を設けた。

・中間層の作製

アクリルポリオール樹脂の15%メチルエチルケトン

(MEK) 溶液

30部

共同薬品社製 Viosorb 130

(2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシ)ベンゾフェノン

4部

コロネートHL

4部

上記の液をワイヤーバーを用いて塗布し、100°C、2分間乾燥した後、60°C、24時間加熱して膜厚2μmの中間層を設けた。次いで、実施例16と同様に保護層を設け、本発明の可逆性感熱記録媒体を得た。

【0183】(実施例20) 実施例15で作製した記録層上に、実施例19と同様にして中間層を設けた。さらに、実施例16と同様にして、保護層を設け、本発明の可逆性感熱記録媒体を得た。

【0184】以上のように実施例19および実施例20で作製した可逆性感熱記録媒体を前記と同様の発色条件で発色させた後、蛍光灯50001uxで100時間照射し、その後前記と同様の消去条件で消去して、光による劣化を調べたところ、光照射後の画像部に変化は見られず、また、消去後の消し残りのない良好な状態であった。

【0185】

\* 【発明の効果】以上、詳細かつ具体的な説明から明らかのように、本発明の可逆性感熱記録媒体は高速消去性に優れるものであり、さらに保存性、耐久性および耐光性に優れるものであるという極めて優れた効果を奏するものである。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の可逆性感熱記録媒体の発色・消色特性を示す図である。

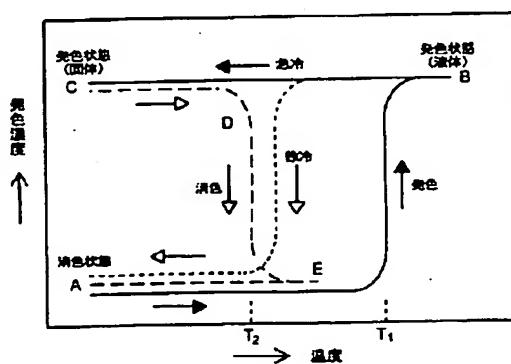
【図2】本発明の表示装置の一例を示す構成概念図である。

【符号の説明】

- 1 表示体
- 2 サーマルヘッド
- 3 サーマルヘッド
- 4 ローラー
- 5 ローラー

※30

【図1】



【図2】

